

Schnell kristallisierende Glaslote für Laserfügeanwendungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur(in)
(Dr.-Ing.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von M.Sc. Franziska Döhler

geboren am 5. Dezember 1987 in Magdeburg

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. Christian Rüsel, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Dörte Stachel, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der Verteidigung: 14.03.2018

INHALTSVERZEICHNIS

1. Motivation.....	1
2. Grundlagen.....	4
2.1 Fügen / Löten	4
2.1.1 Fügen mittels Glasloten.....	5
2.1.2 Ofenfügen versus Laserfügen.....	7
2.2 Thermische Ausdehnung	10
2.3 Aluminat-Gläser	12
2.4 Sintern von Glas	15
2.4.1 Theorie	15
2.4.2 Sintern mit anschließender Kristallisation	17
2.5 Kristallisation von Glas	19
3. Experimentelles	22
3.1 Glasherstellung	22
3.2 Bestimmung der Thermischen Eigenschaften	24
3.3 Herstellung der Glaspulver und der Glaslotpaste.....	26
3.4 Fügeversuche	27
3.5 Beurteilung der Fügeversuche	33
4. Ergebnisse.....	36
4.1 Glassystem A (BaO-TiO₂-SiO₂).....	36
4.1.1 Thermische Eigenschaften	36
4.1.2 Beurteilung des lasergefügten Verbunds.....	39
4.2 Glassystem B (CaO-Al₂O₃-SiO₂)	40
4.2.1 Thermische Eigenschaften	40
4.2.2 Kristallisationsverhalten in Abhängigkeit von der Korngröße	44
4.2.3 Einfluss der Korngröße auf die thermische Ausdehnung und die Kristallphasen	50
4.2.4 Einfluss der Kristallisationszeit und -temperatur	52

4.2.5	Laserfügen	54
4.2.6	Einfluss der Aufheizrate auf die Kristallphasen.....	55
4.3	Glassystem C (MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂).....	62
4.3.1	Thermische Eigenschaften	62
4.3.2	Kristallisationsverhalten.....	66
4.3.3	Laserfügen	68
4.3.4	Einfluss der Kristallisationszeit und -tempertaur	71
4.3.5	Einfluss der Haltezeit und -temperatur auf das thermische Ausdehnungsverhalten 79	
4.3.6	Vergleich der Kristallisation im Ofen vs. Laser.....	81
5.	Diskussion.....	83
5.1	Glasbildung	83
5.2	Sinter- und Kristallisationsverhalten	85
5.2.1	Glassystem B	85
5.2.2	Glassystem C	87
5.3	Fügeprozess.....	88
5.3.1	Glassystem A (BaO-TiO ₂ -SiO ₂).....	89
5.3.2	Glassystem B (CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	90
5.3.3	Glassystem C (MgO-CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	90
5.4	Thermische Ausdehnung und Langzeitstabilität	93
5.4.1	Glassystem B (CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	93
5.4.2	Glassystem C (MgO-CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	94
6.	Zusammenfassung	96
7.	Abstract	99
8.	Referenzen	102
9.	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	110
	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	116
	Danksagung	117
	Selbstständigkeitserklärung	118
	Lebenslauf	119

1. MOTIVATION

In den verschiedensten Bereichen der Industrie werden heute technische Bauteile, Behälter oder Gehäuse aus Hochleistungswerkstoffen für Hochtemperaturanwendungen benötigt. Dabei sind verschiedene Medien, Komponenten oder Systeme zu schützen bzw. einzukapseln und gleichzeitig eine Verbindung zur Systemumgebung herzustellen [1]. In Abhängigkeit der Funktionalität eines Bauteils werden angepasste Materialien, Fertigungs- und Fügeverfahren notwendig. Als Werkstoffe für diese Anwendungen werden aufgrund ihrer ausgezeichneten mechanischen und chemischen Eigenschaften bei hohen Beanspruchungen häufig Korund (Aluminiumoxid) und Saphir (Al_2O_3 -Einkristalle) bzw. Kombinationen aus beiden als Gehäuse- und Trägermaterial eingesetzt [2-6]. Die Herstellung von Korundbauteilen ist heutzutage mit Hilfe geeigneter Verfahren wie Trockenpressen [7-9], Strangpressen [10], Spritzgießen [11-13] und Schlickergießen [14-18] in hoher Qualität möglich. Dagegen ist die Herstellung von Saphirbauteilen mit hohem Zeit- und Materialaufwand verbunden, da die Bauteile durch Materialabtrag aus Einkristallen gefertigt werden. Mit relativ geringem Aufwand lassen sich rotationssymmetrische (Zylinder) bzw. einfache Bauteile (Scheiben und Platten) unter der Anwendung von konventionellen Methoden wie Schleifen und Polieren mit Diamantpaste herstellen [19-25]. Werden Tiegel oder Kartuschen aus Saphir zum Schmelzen von Halbleitermaterialien benötigt, müssen diese aus einem großen Volumenkristall mit hohem Materialverlust und geringen Abtragsraten ausgebohrt werden. Der Größe dieser Tiegel sind jedoch Grenzen gesetzt. Die Herstellung von Tiegeln mit einer Länge von mehr als 300 mm ist nach dem gegenwärtigen Stand der Technik durch Ausbohren nicht möglich. Dann wird ein rohrförmiger Saphireinkristall gezogen und ein Boden in einem Hochtemperaturofen mittels Diffusionsschweißens, bei Temperaturen von ca. 2000 °C, angefügt. Sollen aber temperaturempfindliche Proben oder Bauteile hermetisch dicht gekapselt werden, kann die beschriebene Ofentechnologie nicht angewendet werden. Stattdessen müssen alternative Fügemethoden zum Einsatz kommen, bei welchen die zu fügenden Komponenten nur lokal und kurzfristig erwärmt werden [1, 3, 4, 26-28]. Ebenso verhält es sich, wenn große Bauteile gefügt werden müssen, deren Länge die Kammergröße eines Ofens übersteigt. Daher wurden in den letzten Jahren immer dann laserbasierte Lötverfahren angewendet, wenn die eingebrachte

Energie / Wärme lokal auf die Fügezone begrenzt sein sollte [3-5, 26-31]. Während bei Metallen Laserlötprozesse z.B. im Bereich der Elektro- und Feinwerktechnik, sowie im Automobilbau Stand der Technik sind, werden diese Verfahren für Gläser und Keramiken nur selten angewendet [5, 32].

Durch die Anwendungen gesetzten Forderungen an die Fügeverbindung, d.h. die Fügeverbindung sollte dielektrisch und chemikalienbeständig sein sowie vakuumdicht abschließen, eignen sich besonders Glaslote [3, 4, 33]. Besitzen die zu fügenden Materialien wie z.B. Korund oder Saphir ($\alpha_{100-800\text{ °C}} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) einen relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, haben Gläser häufig mit hohen Erweichungstemperaturen niedrige thermische Ausdehnungskoeffizienten und können somit nicht eingesetzt werden [34]. Bei Lötprozessen im Ofen kann durch die Kristallisation von Phasen mit hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ein entsprechender Ausdehnungskoeffizient und eine ausreichende Temperaturbeständigkeit herbeigeführt werden [29, 35-39]. Diese Lote sind auf eine langwierige Temperaturbehandlung ausgelegt, wobei das Glaslotpulver im ersten Schritt durch viskoses Fließen zu einer dichten, glasigen Schicht sintert. Im zweiten Schritt, welcher bei höheren Temperaturen stattfindet, erfolgt die Kristallisation des Glaslotes [40, 41]. Dieser Vorgang dauert bei kommerziell verfügbaren Glasloten zwischen 30 Minuten bis zu mehreren Stunden [42]. Beim Laserfügen mit handelsüblichen Glasloten reicht die Zeit jedoch nicht aus, um eine vollständige Kristallisation herbeizuführen. Dies würde bedeuten, dass die Glaslote nach Abschluss des Fügeprozesses noch in amorpher Form vorliegen und somit nicht die gewünschte Temperaturstabilität und thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Somit ist es möglich, dass der Verbund unter Spannung steht und entsprechend schlechte mechanische Eigenschaften besitzt.

Daher müssen Glaslote entwickelt werden, welche unter den gegebenen Bedingungen möglichst schnell verdichten und kristallisieren. Zu diesem Zweck wurden Gläser mit relativ geringen Konzentrationen an Netzwerkwandlern aus den Systemen $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) und $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) ausgewählt. Durch die geringe SiO_2 -Konzentration ($\leq 20 \text{ mol\%}$) sollen möglichst hohe Kristallisationsgeschwindigkeiten erzielt werden. Diese sind in Hinblick auf die kurzen Prozesszeiten des Laserfügeprozesses notwendig, da das Glaslotpulver innerhalb kurzer Zeit ($< 10 \text{ Minuten}$) zunächst vollständig verdichten und anschließend kristallisieren soll [26-28, 43-48]. Neben den hohen Kristallisationsgeschwindigkeiten zeigen die Gläser, sowie die kristallisierten Glaslote in diesen Systemen weitere wünschenswerte Eigenschaften. Dies sind zum einen sehr gute mechanische Eigenschaften und zum anderen eine gute chemische Beständigkeit. Weiterhin kristallisieren in

diesen Gläsern Phasen, welche eine gute Übereinstimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit den zu fügenden Materialien zeigen.

2. GRUNDLAGEN

2.1 FÜGEN / LÖTEN

Als Fügen bezeichnet man das auf Dauer angelegte Verbinden oder sonstige Zusammenbringen von zwei oder mehr Werkstücken geometrisch bestimmter Form oder ebensolchen mit formlosen Stoffen. Dabei wird der Zusammenhalt jeweils örtlich geschaffen. Eine durch das Fügen hergestellte Verbindung kann lösbar aber auch unlösbar sein. Die lösbare Verbindung kann ohne Zerstörung des Bauteils getrennt werden, im Gegensatz zu den unlösbaren Verbindungen. Die Unterteilung der Fügeverfahren erfolgt nach Art des Zusammenhalts unter Berücksichtigung der Art der Erzeugung [DIN8583].

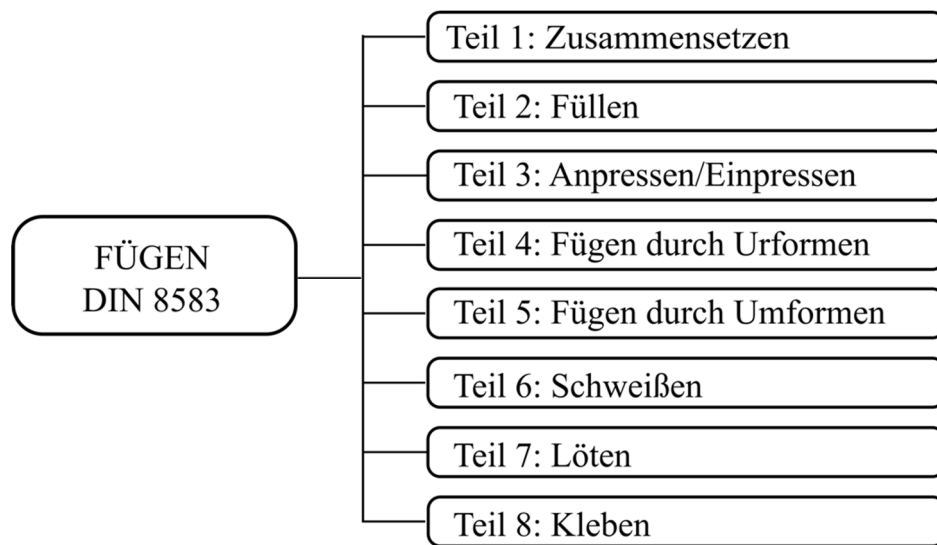


Abbildung 1: Einteilung der Fügeverfahren nach DIN8583.

Löten ist ein thermisches Verfahren zum stoffschlüssigen Fügen und Beschichten von Werkstoffen, wobei eine flüssige Phase durch Schmelzen / Fließen eines Lotes (Schmelzlöten) oder durch Diffusion an den Grenzflächen (Diffusionslöten) entsteht [49]. Die Solidustemperatur bzw. Schmelztemperatur der Grundwerkstoffe wird nicht erreicht. Dies bedeutet, dass - anders als beim Schweißen - kein kontinuierliches Gefüge über den Lotstoß

hinweg hergestellt wird. Stattdessen entsteht, infolge der Benetzung der Werkstückoberfläche durch die Lotphase und das anschließende Abbinden derselben, eine kraftschlüssige Verbindung an der Lötnaht. Die Unterteilung der Lötverfahren erfolgt in den meisten Fällen anhand der Löttemperatur. Bei Temperaturen unter 450 °C spricht man vom Weichlöten. Der Bereich von 450 bis 900 °C wird als Hartlöten bezeichnet und bei Temperaturen von oberhalb 900 °C ist von Hochtemperaturfügen die Rede [49-51].

Das Löten von Keramiken stellt aufgrund ihrer spröde-harten Eigenschaften eine besondere Herausforderung dar. Hierbei können verschiedene Verfahren zum Einsatz kommen. Man unterscheidet zwischen Aktivlöten, dem Metallisieren der Keramik mit anschließender Verwendung eines Metalllotes, und der Verwendung von Glaslote, wobei sich in dieser Arbeit nur auf die Verwendung von Glasloten konzentriert wurde [52].

2.1.1 FÜGEN MITTELS GLASLOTEN

Glaslote sind relativ leicht schmelzende Gläser mit niedriger Viskosität und einer geringen Oberflächenspannung [53] mit denen elektrisch isolierende Verbindungen zwischen verschiedenen Werkstoffen, z.B. Glas-Glas, Glas-Keramik, Keramik-Metall, hergestellt werden können. Normalerweise werden diese Gläser fein aufgemahlen und mit einem organischen Additiv zu einer Lotpaste verarbeitet. Diese Organik brennt im Fügeprozess bei niedrigen Temperaturen aus. Um eine Verbindungsbildung zwischen dem Glaslot und dem Bauteil zu erzielen, muss das Lot auf eine Temperatur im Bereich der Lötzone erhöht werden. Das Glaslot sollte in diesem Bereich eine Viskosität (η) von 10^4 bis 10^6 Pas besitzen [54]. Wird die Verbindung wieder unterhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) abgekühlt, ist eine feste Verbindung entstanden. Die Glasübergangstemperatur ist auch die maximale Einsatztemperatur des gefügten Bauteils, oberhalb dieser kann es zu viskosem Fließen oder zur Kristallisation und damit zur Zerstörung des Bauteils kommen. Neben der Viskosität ist das thermische Ausdehnungsverhalten (CTE) des Glaslotes von entscheidender Bedeutung. Zur Vermeidung von Spannungen (Druckspannungen: $CTE_{\text{Bauteil}} < CTE_{\text{Glaslot}}$; Zugspannungen: $CTE_{\text{Bauteil}} > CTE_{\text{Glaslot}}$) sollte der CTE $_{\text{Glaslot}}$ nicht mehr als $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ von CTE_{Bauteil} der zufügenden Bauteile abweichen [34, 36, 37, 41, 53, 55-58]. Somit ist es schwierig, Glaslote für Hochtemperaturanwendungen zu finden, welche sich zum Fügen von Bauteilen mit einem hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten eignen. Die meisten Gläser mit hohen CTE

besitzen niedrige Schmelztemperaturen [58]. Weiterhin neigen fast alle Gläser zur Kristallisation bei höheren Einsatztemperaturen und langen Haltezeiten. Dies führt häufig zu einer Veränderung des CTE [59]. Daher wurden spezielle Glaslote entwickelt, welche darauf ausgelegt sind, während des Fügeprozesses teilweise bzw. vollständig zu kristallisieren. Von der entstandenen Glaskeramik ist der CTE bekannt und kann genau auf den CTE des Bauteils angepasst werden [35]. So ist es möglich, kristallisierende Glaslote sowohl beim Fügen von Materialien mit sehr niedriger thermischer Ausdehnung, wie beispielsweise Quarzglas oder CeranTM Glaskeramik einzusetzen oder auch zum Fügen von Materialien mit hohem CTE wie den Legierungen Crofer / Nicrofer [34, 56, 60, 61].

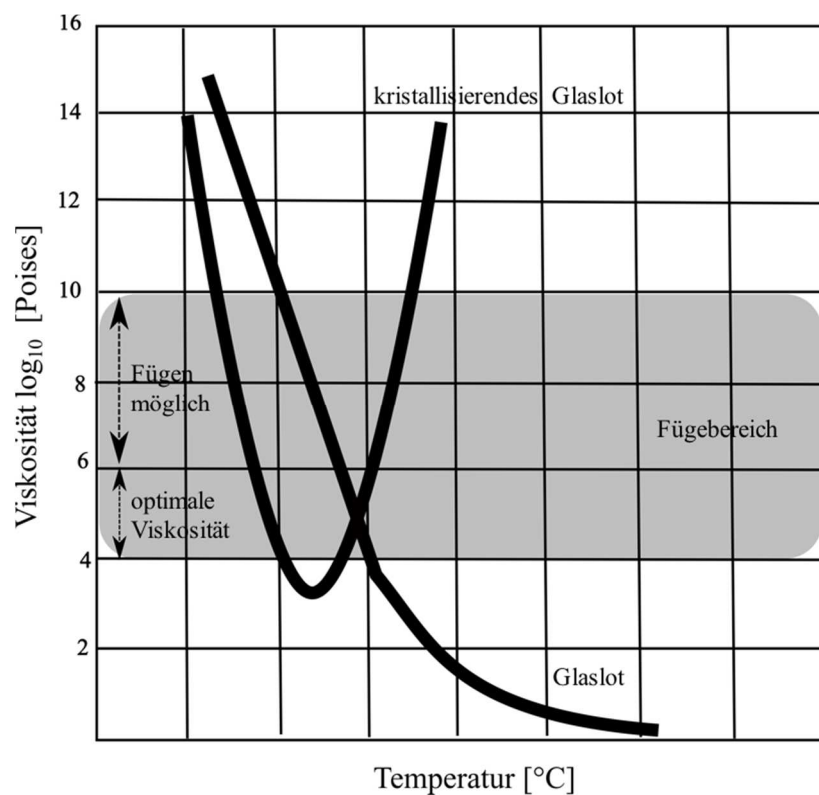


Abbildung 2: Vergleich der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur von glasigen und kristallisierenden Glasloten nach [53].

In Gegensatz zu glasigen Loten besitzen kristallisierende Glaslote die Eigenschaft, während des Lötprozesses in einen polykristallinen Zustand überzugehen. Vergleicht man das Fließverhalten eines glasigen mit einem kristallisierenden Glaslot (Abbildung 2) in Abhängigkeit von der Temperatur, ist zu erkennen, dass die Viskosität des kristallisierenden Glaslotes mit Eintreten der Kristallisation wieder ansteigt. Durch die entstehenden Kristalle werden alle weiteren Fließvorgänge unterdrückt [62, 63]. Daher ist es wichtig, dass bei kristallisierenden Glasloten das Verdichten / Sintern des Lotes abgeschlossen ist, bevor die Kristallisation des Lotes

beginnt, da sonst das Lot mit Poren durchzogen ist und eventuell schlecht an seinem Fügepartner haftet [64].

Neben amorphen und kristallinen Glasloten wird häufig noch eine dritte Art der Glaslote in der Literatur genannt. Diese Lote sind nach den Fügeprozess amorph. Zur Anpassung des thermischen Ausdehnungsverhaltens und zur Verbesserung der mechanischen Stabilität sind diesen Loten metallische oder keramische Füllstoffe, wie Whisker, Partikel usw. hinzugefügt [62, 65].

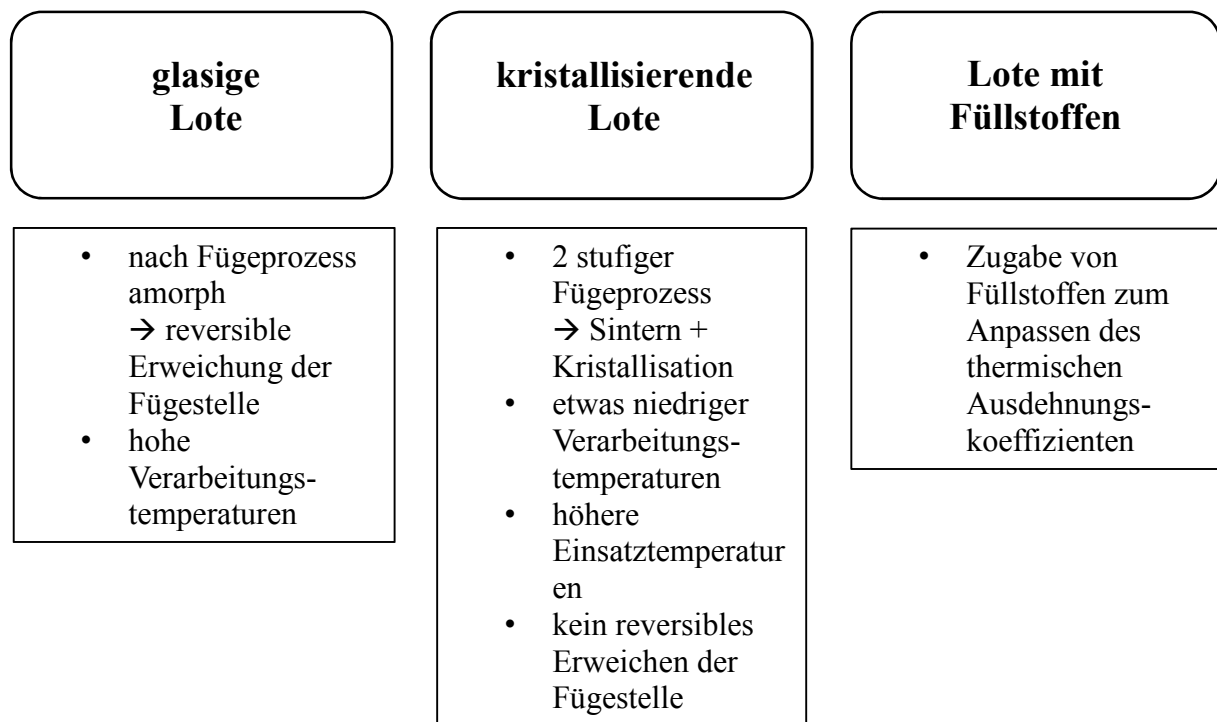


Abbildung 3: Einteilung der verschiedenen Glaslote.

2.1.2 OFENFÜGEN VERSUS LASERFÜGEN

Vergleicht man die Fügeprozesse im Ofen und mittels Laserstrahlung befinden sich beim Laserlöten, zunächst alle Systemkomponenten unter Raumtemperaturbedingungen. Nur die Fügezone mit ihren angrenzenden Bauteilbereichen erhält aufgrund der Absorption der Laserstrahlung, spezifischen Wärmekapazität und Wärmeleitung die zum Löten benötigte Temperatur, welche zum Fließen bzw. Sintern und Kristallisieren des Glaslotes nötig ist. Zur Vermeidung von thermomechanischen Spannungen beim Laserfügen von Keramiken sind einige zusätzliche Punkte in Vergleich zum Ofenfügeprozess zu beachten:

- homogene Erwärmung der Fügezone sowie

- werkstoffgerechte Temperaturführung, z.B. Anpassung der Auf- und Abkühlgeschwindigkeit

Für die Erwärmung der Fügezone finden sich in der Literatur verschiedene Konzepte. In den Untersuchungen von Herrmann et al. und Börner et al. wurde die rotationssymmetrische Probe eingespannt und während des Fügeprozesses rotiert. Der Laser wurde konstant auf eine Stelle fokussiert [43-47]. Für das Prozesshandling bieten stationäre Bauteilanordnungen, wie bei den beiden im Folgenden beschriebenen Erwärmungskonzepten, Vorteile. Dabei erfolgt eine Bestrahlung der Mantelflächen von rotationssymmetrischen Bauteilen in radialer Richtung. Beim zweiten Erwärmungskonzept, der „quasisimultanen Erwärmung“, wird der Laserstrahl mit Hilfe eines Laserscanners bewegt (Abbildung 4), die Probe muss nicht bewegt werden und es kann nicht zu einer Verschiebung der Bauteile zueinander kommen. Die rotationssymmetrische Probe befindet sich in der Mitte eines Ringspiegels, welcher eine ausreichende Reflexivität gegenüber der Laserstrahlung besitzt. Der Laserstrahl wird auf die kegelförmige Innenfläche des Spiegels fokussiert, wodurch der Laserstrahl auf die Mitte, d.h. auf die Mantelfläche der Probe reflektiert wird. Durch eine schnelle Bewegung des Strahls (z.B. $v = 5 \text{ m/s}$) werden die Fügezone / Lotzone und die Bauteilbereiche erwärmt [3, 4].

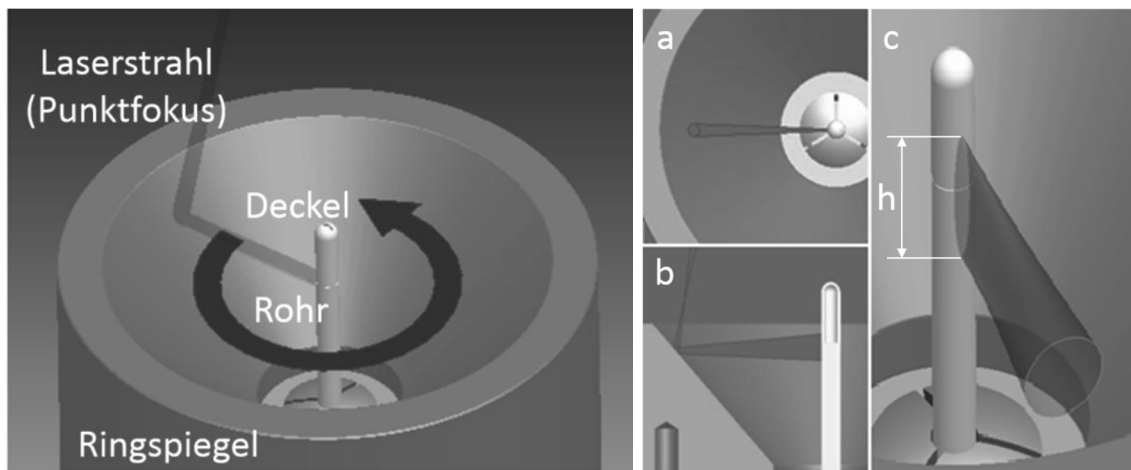


Abbildung 4: Schematische Darstellung der quasisimultanen Erwärmung [4].

Um größere Bauteile fügen zu können, wurde das Konzept der quasisimultanen Erwärmung so verändert, dass eine Rotation des Laserstrahls nicht mehr nötig ist und die gesamte Fügezone simultan erwärmt wird (Abbildung 5). Hierbei wird der Laserstrahl ringförmig / im „Donut-Mode“ auf die kegelförmigen Innenflächen des Ringspiegels fokussiert. Der Ringspiegel lenkt den Laserstrahl in radialer Richtung auf die im Zentrum des Ringspiegels angeordneten Bauteile. Die kegelförmige Innenfläche des Ringspiegels bewirkt eine Fokussierung des

Laserstrahles zum Ringspiegelmittelpunkt hin und es entsteht an der Bauteiloberfläche ein aufgeweiteter Strahlquerschnitt (Lasereinwirkzone h) mit einer homogenen Energieverteilung. Der Donut-Mode selbst kann durch die Integration von optischen Elementen (Axicons) im Strahlengang des Lasersystems geformt werden. Diese Axicons sind spezielle, konisch geschliffene Linsen, welche ein ringförmiges Strahlprofil erzeugen. Durch die Kombination verschiedener Linsen lassen sich unterschiedliche Strahlquerschnitte erzeugen. Eine gleichmäßige Energieverteilung muss dabei durch präzises Justieren der optischen Bauelemente erreicht werden. Durch die Anordnung und Kombination von optischen Elementen (Sammellinse, Axicon) im Strahlengang des Lasersystems wird in Abhängigkeit des Bauteildurchmessers und der Anwendung die Variationsbreite der Strahlform (Höhe h des Laserstrahlringes in der Wechselwirkungszone) erreicht [3, 4, 26-28].

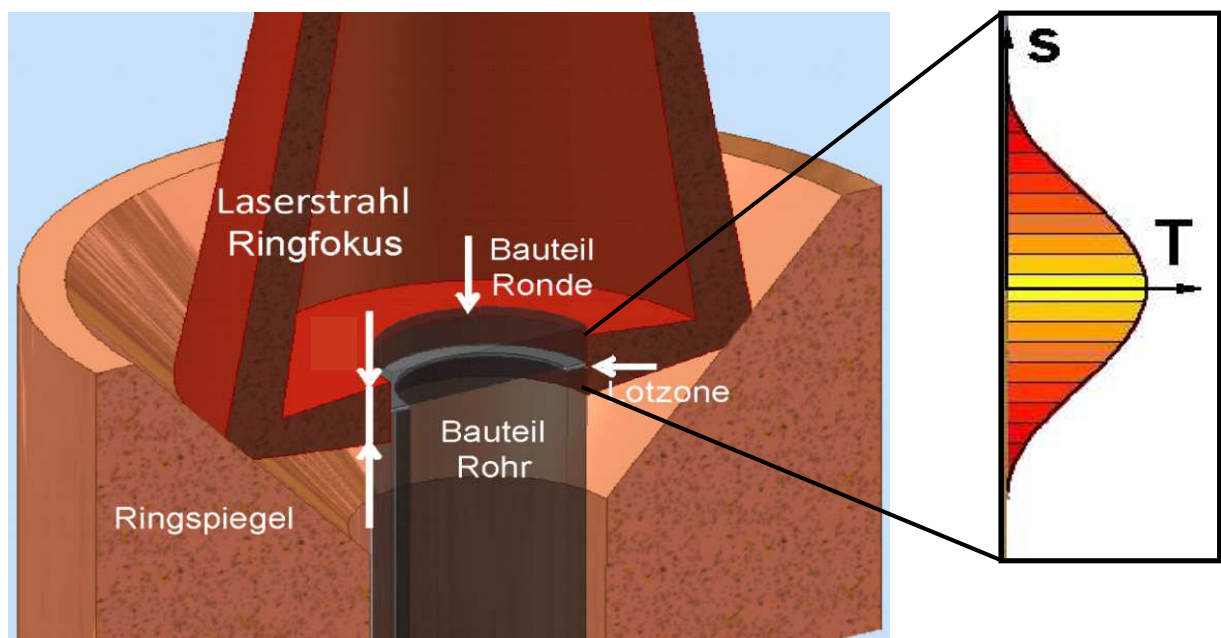


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Erwärmungskonzepts der simultanen Erwärmung [4].

2.2 THERMISCHE AUSDEHNUNG

Es ist bekannt, dass Festkörper bei Temperaturänderung ihr Volumen verändern. Für Festkörper sind diese Änderungen verhältnismäßig klein, ihre technische Bedeutung dagegen hoch [66], immer dann, wenn beispielsweise Materialien mit verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten dauerhaft mit einander verbunden werden sollen [53, 57].

Ein Körper hat bei Temperatur T_0 die Länge l_0 und bei einer Temperatur T die Länge l , daraus ergibt sich für die l :

$$l = l_0 [1 + \alpha (T - T_0)] \quad (1)$$

wobei α der thermische Ausdehnungskoeffizient und von der Probenlänge unabhängig ist. Nach (1) berechnet sich dieser mittlere Längenausdehnungskoeffizient α bzw. der Volumenausdehnungskoeffizient β wie folgt:

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta T} \text{ bzw. } \beta_{\Delta T} = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \approx 3 \alpha \quad (2, 3)$$

Da der thermische Ausdehnungskoeffizient bei kristallinen Materialien eine Tensorgröße und somit richtungsabhängig ist, gilt Gleichung 3 für den Volumenausdehnungskoeffizienten nur für isotrope Materialien (z.B. kubische Kristalle, Glas). Mit der Gleichung 2 bzw. 3 wird der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient für einen bestimmten Temperaturbereich angegeben. Dieser Bereich wird als Index mitgeführt. Im Bereich der Gläser wird vorwiegend der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α verwendet. Dieser selbst ist temperaturabhängig und nimmt bei vielen Materialien mit steigender Temperatur zu. Den bei einer Temperatur gültigen Längenausdehnungskoeffizienten erhält man nach:

$$\alpha_T = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \quad (4)$$

bzw. aus der Steigung der Ausdehnungskurve [67]. Diese wird normalerweise mittels Dilatometer bestimmt. Für eine größere Genauigkeit kann der thermische Ausdehnungskoeffizient auch mit Hilfe eines Interferometers ermittelt werden. Röntgenographisch lässt sich durch die Bestimmung der Gitterparameter bei verschiedenen Temperaturen ebenfalls eine Abschätzung treffen. Für polykristalline Materialien kann dies jedoch nur eine Abschätzung sein.

Der Grund für die Ausdehnung eines Materials bei steigender Temperatur ist in den unsymmetrischen Potentialkurven der Bindungen im Gitter (Abbildung 6) zu finden. Bei einer Temperatur von $T = 0 \text{ K}$ ist $\alpha = 0$ und steigt dann an. Bei steigender Temperatur steigen die Amplituden der Schwingungen zwischen den Atomen. Da das Potential unsymmetrisch ist,

kommt es zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage der Atome und somit zu einer Vergrößerung der Bindungsabstände bei höheren Temperaturen. Dies kann als thermische Ausdehnung wahrgenommen werden. Sie ist daher eine Folge der Anharmonizität der Gitterschwingungen [52, 68-71].

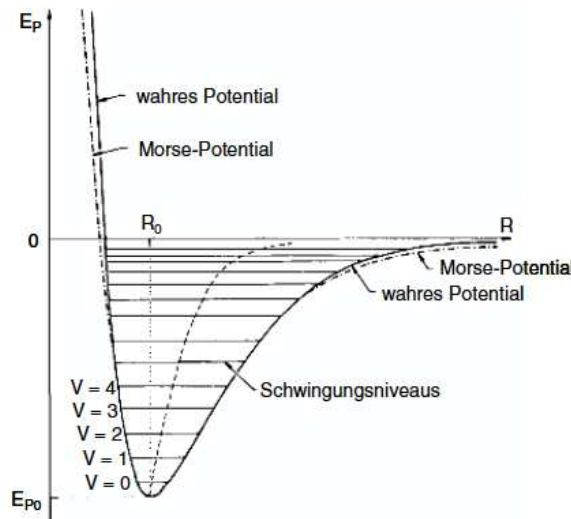


Abbildung 6: Schematische Darstellung der potentiellen Energie eines zweiatomigen Moleküls aufgetragen über den Atomabstand [68].

Das Gefüge von Keramiken bzw. Glaskeramiken besteht häufig aus verschiedenen Phasen, welche unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Sind diese Unterschiede zu groß, können nach den Sintern Spannungen entstehen, welche zur Zerstörung des Werkstücks führen. Spannung können auch bei einphasigen Systemen entstehen, wenn die Kristallphase eine starke Anisotropie besitzt. In den meisten Fällen ist bei mehrphasigen Systemen, wie bei Glaskeramiken häufig der Fall, nur der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient $\bar{\alpha}$ des gesamten Systems von Interesse. Dieser lässt sich mit Hilfe der Volumenanteile V_i der jeweiligen Phase relativ genau vorhersagen:

$$\bar{\alpha} = \sum V_i \alpha_i \quad (5)$$

Für genauere Abschätzungen lässt sich nach Lundin der thermische Ausdehnungskoeffizient eines mehrphasigen Systems mit Hilfe der Volumenanteile V_i , den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der jeweiligen Phasen α_i und den Kompressionsmodulen K_i vorhersagen,

$$\bar{\alpha} = \frac{\sum \frac{\alpha_i K_i V_i}{3K_i + 4G_m}}{\sum \frac{K_i V_i}{3K_i + 4G_m}} \approx \frac{\sum \alpha_i K_i V_i}{\sum K_i V_i} \quad (6)$$

wobei die Werte aus den Gleichung 5 und 6 oft eine gute Übereinstimmung zeigen [52, 58].

2.3 ALUMINAT-GLÄSER

Reines SiO₂-Glas besteht aus vollständig miteinander vernetzten [SiO₄]-Tetraedern. Durch die Zugabe weiterer Oxide, wie beispielsweise Na₂O oder CaO, wird dieses Netzwerk aufgespalten und es entstehen Trennstellensauerstoffe (NBO). Neben SiO₂ sind weitere typische Netzbildner (NWB), wie B₂O₃, P₂O₅ oder GeO₂, bekannt. All diese erfüllen die von W. J. Zachariasen und B. E. Warren festgelegten Auswahlkriterien, welche sie in ihrer Netzwerktheorie zusammengefasst haben:

- ein Oxid neigt zur Glasbildung, wenn die kleinste Einheit leicht eine polyedrische Baugruppe bildet
- diese Baugruppen dürfen bei Verknüpfung nur eine gemeinsame Ecke besitzen
- ein Anion, d.h. O²⁻, S²⁻, oder F⁻ darf nicht mit mehr als zwei Zentralatome (z.B. Si⁴⁺, B³⁺, P⁵⁺, Al³⁺, ...) verbunden sein
- der Polyeder muss < 6 Ecken besitzen
- drei Ecken müssen mindestens über Brückenionen mit Nachbarpolyedern verbunden sein [67].

Diese Theorie wurde von A. Dietzel weiterentwickelt. Dieser betrachtete zusätzlich die Wechselwirkung der Kräfte zwischen den Kationen und Anionen. Diese lässt sich wie folgt beschreiben:

$$K = \frac{1}{4 \pi \epsilon} \frac{Z_K Z_A e^2}{(r_K + r_A)} = \frac{1}{4 \pi \epsilon} \frac{Z_K Z_A e^2}{a^2} \quad (7)$$

, wobei Z_K ... Wertigkeit des Kations, Z_A ... Wertigkeit des Anions, e ... Elementarladung, r_A ... Radius des Anions und r_K ... Radius des Kations sind. Zur Beschreibung für die von einem einzelnen Ion ausgehende Kraft führt Dietzel den Begriff der „Feldstärke F“ für oxidische Gläser ein. Es sei darauf hingewiesen, dass dieser nicht mit dem in der Physik üblichen Begriff der „Feldstärke“ übereinstimmt.

$$F = \frac{Z_K}{a^2} \quad (8)$$

Bei der Angabe der Feldstärke ist zu beachten, dass sich dieser Wert immer auf die relative Kraftwirkung zum O²⁻ bezieht. Mit dieser Größe ist weiterhin eine Einteilung der verschiedenen Kationen in drei Klassen, aufgrund ihrer Wirkung im Glas, möglich. Man spricht von Netzbildnern (NB), wenn die Feldstärke in einem Bereich von 0,1 bis 0,4 liegt. Typische Kationen sind somit K⁺, Na⁺, Li⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺. Bei einer Feldstärke im Bereich von 1,4 bis 2,0 spricht man von Netzbildnern, z. B. B³⁺, Ge⁴⁺, Si⁴⁺ und P⁵⁺. Alle Kationen mit einer Feldstärke zwischen 0,5 und 1,0 werden als Zwischenoxide (Mn²⁺, Mg²⁺,

Zr^{2+} , Al^{3+} , ...) bezeichnet und können sowohl als Netzbildner als auch als Netzwandler im Glasnetzwerk vorkommen, wobei jedoch immer die Ladungsneutralität berücksichtigt werden muss [67, 72].

Wie oben erwähnt ist Aluminium ein Zwischenoxid und kann sowohl als Netzwandler als auch -bildner im Glasnetzwerk eingebaut werden. Dabei kann Al^{3+} aufgrund seiner verschiedenen Rollen die Koordinationszahlen von 4 bis 6 einnehmen [73]. Diese hängt von den unterschiedlichen Faktoren ab, z.B. Zusammensetzung [74-76], Druck, Kühlrate [77], usw. Die Struktur der Gläser wurde mit verschiedenen Methoden, wie beispielsweise Röntgenweitwinkelstreuung [75, 78], Neutronenbeugung [75, 76, 78], XANES [79], NMR [80, 81], sowie Raman- [74, 81] und IR-Spektroskopie untersucht.

Bei der Zusammensetzung ist das Verhältnis von $[\text{Al}_2\text{O}_3] / [\text{R}'\text{O}/\text{R}_2\text{O}]$ ($\text{R}'\text{O}$... Alkalioxid, R_2O ... Erdalkalioxid) von entscheidender Bedeutung. Wenn genügend Kationen zum Ladungsausgleich vorhanden sind, also das Verhältnis $[\text{Al}_2\text{O}_3] / [\text{R}'\text{O}/\text{R}_2\text{O}] \leq 1,0$ ist, sind alle Al-Ionen als Netzbildner, d.h. als $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder im Glasnetzwerk. Sind allerdings nicht ausreichend Kationen vorhanden, d.h. das $[\text{Al}_2\text{O}_3] / [\text{R}'\text{O}/\text{R}_2\text{O}] > 1,0$ werden die Al-Ionen teilweise oktaedrisch, d.h. als AlO_5 bzw. AlO_6 , eingebaut und dienen als Netzwandler [73].

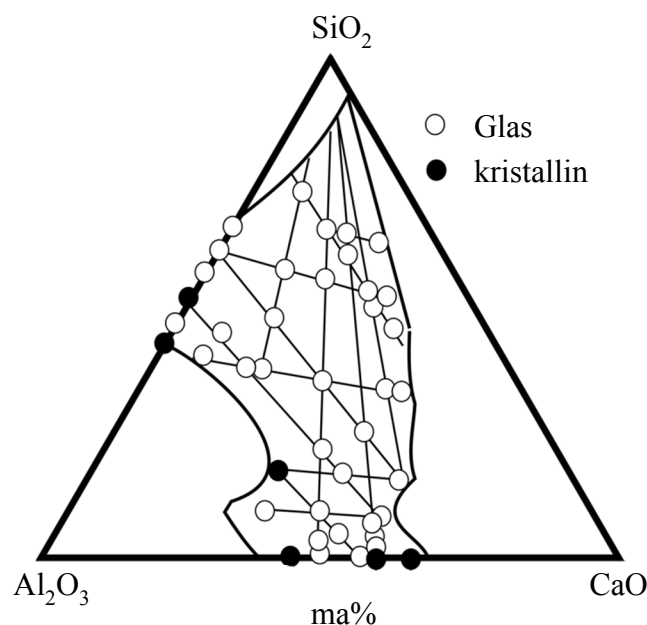


Abbildung 7: Glasbildungsbereich im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [nach 82].

Aufgrund dieser Eigenschaft von Aluminium können Gläser hergestellt werden, welche keinen weiteren Netzbildner enthalten. Erste Untersuchungen dazu fanden schon Anfang des 20. Jahrhunderts statt. Die Herstellung reiner Aluminatgläser ist jedoch nur in kleinem Maßstab möglich, da sehr hohe Kühlgeschwindigkeiten notwendig sind. Dabei wurde festgestellt, dass sehr kleine Mengen an $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schmelzen im Bereich von 38-65 ma% glasig erstarren [67].

Durch die Zugabe von geringen Mengen an SiO_2 zur Glaszusammensetzung ist es möglich die Schmelztemperatur zu verringern und den Glasbildungsbereich deutlich zu erweitern [82, 83]. Dieser ist in Abbildung 6 dargestellt. Shelby et al. untersuchten den Glasbildungsbereich dieses Systems, wobei sie als maximale Schmelztemperatur 1600 °C annehmen.

In ihren Untersuchungen wurde deutlich, dass bei einer geringen SiO_2 -Konzentration im Glas das Verhältnis (in mol%) von $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ einen Einfluss auf die Glasbildung hat und die Liquidustemperatur herabgesetzt wird [75, 82, 84]. Bei einem Verhältnis von 2:1 lassen sich reine Calcium-Aluminat Gläser relativ gut herstellen. Die Struktur dieser Gläser besteht aus vollständig polymerisierten $[\text{AlO}_4]^-$ - Tetraedern, welche von Ca^{2+} - Ionen umgeben sind, die oktaedrisch koordiniert sind. Wird SiO_2 in geringen Mengen zur Glaszusammensetzung hinzugegeben, wird dieses ebenfalls als $[\text{SiO}_4]$ - Tetraeder in die Glasstruktur eingebaut und befindet sich zwischen den $[\text{AlO}_4]^-$ - Tetraedern. Die Ca^{2+} - Ionen befinden sich bevorzugt in der Nähe der $[\text{AlO}_4]^-$ - Tetraeder. Reine Calcium-Aluminat-Gläser lassen sich vor allem im Bereich des Eutektikums im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ herstellen [75, 78].

2.4 SINTERN VON GLAS

2.4.1 THEORIE

Wenn Metall-, Keramik- oder Glaspulverpresslinge auf eine hinreichend hohe Temperatur erwärmt werden, verbinden sich die Partikel und die Dichte des Presslings verändert sich. Dieser Vorgang wird als Sintern bezeichnet [85]. In Metallen und Keramiken erfolgt diese Verdichtung durch andere Mechanismen als bei Gläsern. Typisch sind vor allem Festphasensintern und Sintern durch Gastransport bzw. Korngrenzendiffusion. Im Gegensatz dazu erfolgt die Verdichtung von Glaspulver durch viskoses Fließen. Auch dabei ist die treibende Kraft zur Verdichtung die Minimierung der Grenzflächen- und Oberflächenenergie. Genauer gesagt ist der negative Krümmungsradius r zweier sphärischer Partikel in Kontakt kleiner als der negative Krümmungsradius r der undeformierten Kugeln (Abbildung 9). Dies verursacht einen Materialtransport durch viskoses Fließen in den Porenbereich. Da es beim Sintern von Glaspulver jedoch keine Korngrenzen gibt, erfolgt der Materialtransport, welcher für die Bildung von Sinternhälsen bzw. für die Verdichtung notwendig ist, durch die Deformation der Glaspartikel. In Abbildung 8 sind mögliche Wege für den Materialtransport dargestellt [86, 87].

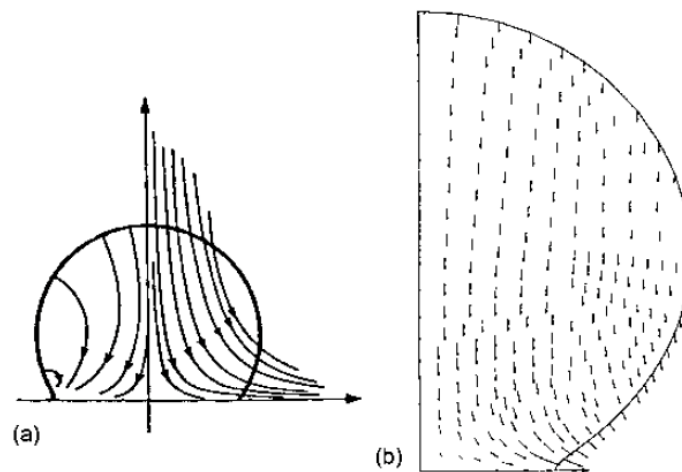


Abbildung 8: (a) Zwei mögliche Strömungsfelder für viskoses Sintern von Kugeln sind dargestellt. (b) Simulationen mit Finiten Elementen Analyse zeigen, dass das Strömungsfeld auf der rechten Seite realistischer ist [87].

Allgemein kann das Sintern in drei Stadien eingeteilt werden, Anfangs-, Mittel- und Endstadium, wobei sich verschiedene Theorien mit den unterschiedlichen Stadien beschäftigen. Die Theorien von Frenkel bzw. Mackenzie und Shuttleworth [85] beschreiben das Sintern von

Glaspartikeln durch viskoses Fließen. Jedoch findet das Modell von Frenkel häufig nur Anwendung in der Beschreibung des Anfangsstadiums, d.h. für die etwa ersten 10 % der Schwindung bzw. für eine relative Dichte von 0,6 bis 0,8. Abbildung 9 zeigt zwei Glaspartikel im Anfangsstadium des Sinterprozesses [88].

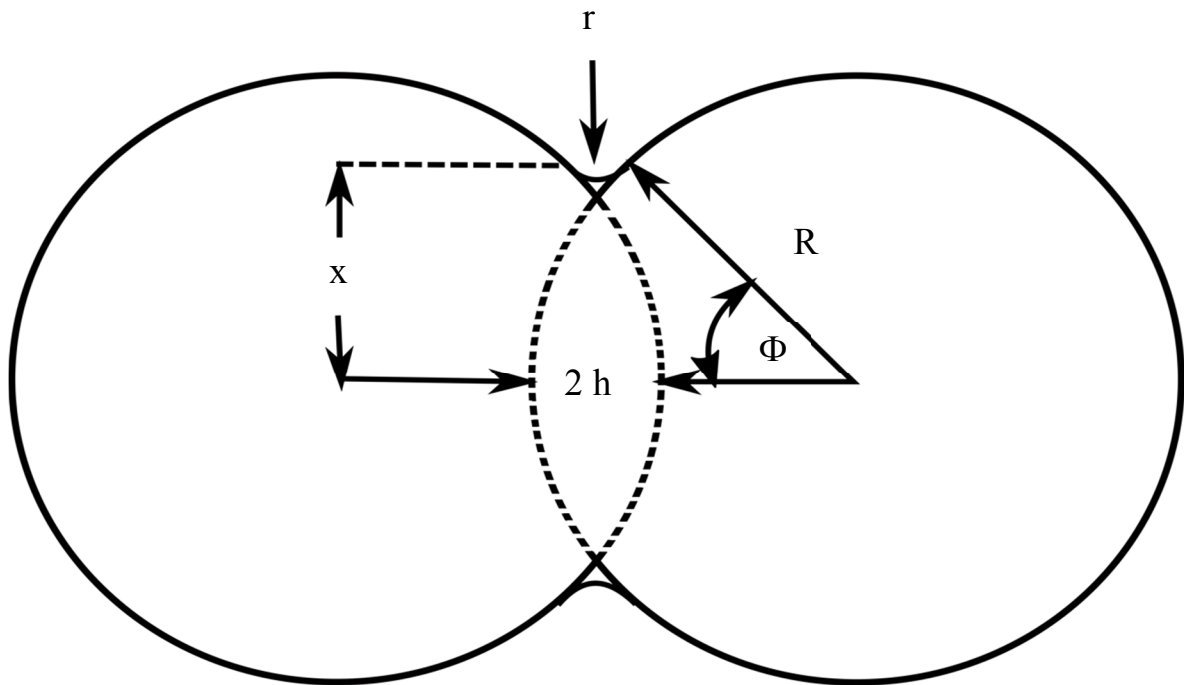


Abbildung 9: Zwei sphärische Partikel im Anfangsstadium des Sintern [63].

In diesem Stadium kommt es zur Bildung von Sinternhälsen zwischen den sich berührenden Glaspartikeln. Nach Frenkel kann dieser Vorgang wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{x}{R} = \left(\frac{3\gamma}{2\eta r} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (9)$$

wobei γ die Oberflächenspannung ist, η die Viskosität, t die Zeit und x und R sind in Abbildung 9 definiert. Weiterhin lässt sich die Schwindung wie folgt bestimmen:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3 \Delta L}{L_0} = \frac{9\gamma}{4\eta R} t \quad (10)$$

Das Modell von Scherer beschreibt das Mittelstadium gut. In diesem Stadium sind die Partikel bereits über Sinterhäse miteinander verbunden, es liegen jedoch noch keine voneinander isolierte Poren vor. In diesem Modell wird eine kubische Anordnung angenommen, die aus sich kreuzenden Zylindern besteht. Die Zylinder stellen die Ketten der Partikel dar. Der Zylinderradius würde dem durchschnittlichen Partikelradius entsprechen. Dadurch lässt sich die Verdichtung während dieses Stadiums des Sinterns gut beschreiben [89].

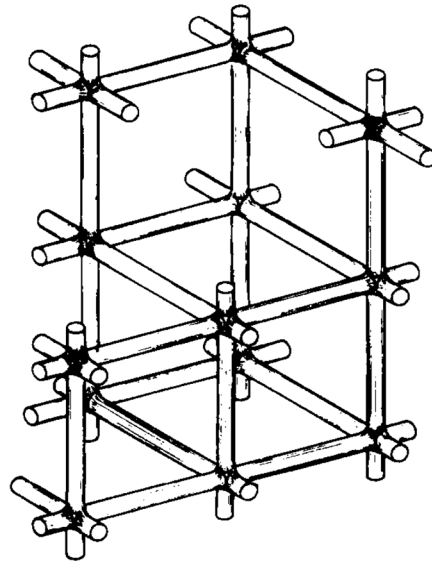


Abbildung 10: Grundzelle des Scherer Modell [89].

Für das Endstadium kann dann das Modell von Mackenzie und Shuttleworth angewendet werden. Dieses Modell ist für hohe relative Dichten von größer 0,9 gültig und wenn voneinander isolierten Poren vorliegen [90].

2.4.2 SINTERN MIT ANSCHLIEßENDER KRISTALLISATION

Sobald ein Glaspulver auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur erwärmt wird, beginnt ein Rennen zwischen Sintern des Glaspulvers und der Kristallisation, da das Glaspulver zwei Möglichkeiten hat um seine Energie zu minimieren. Sinter- und Kristallisationsvorgänge können nacheinander oder gleichzeitig erfolgen. Wenn die Kristallisation erfolgt, bevor das Sintern abgeschlossen ist, steigt die Viskosität stark an und das Sintern stoppt. Unter diesen Bedingungen wird ein poröses Glaskeramik- oder Keramikmaterial hergestellt. Für die Erzielung einer gasdichten Glaskeramikdichtung sind hohe relative Dichten und Materialien mit geringer Porosität erforderlich [40, 63, 72, 88, 90-92]. Die Sinterstufe sollte vor der Kristallisation abgeschlossen sein. Daher ist eine genaue Abstimmung des Temperatur-Zeit-Profiles wichtig. Eine Hilfe bei der Erstellung dieses Profils sind die TTT-Diagramme (temperature-time-transformation). Ein Beispiel für ein TTT-Diagramm für die Kristallisation eines Glases ist in Abbildung 11 skizziert. Die Kurve ist typischerweise C-förmig und zeigt die Zeiten für den Anfang (und gelegentlich das Ende) der

Kristallisation bei einer gegebenen Temperatur. Wenn das Sintern vor der Kristallisation abgeschlossen werden soll, müssen die Bedingungen gewählt werden, um links von der Kurve C_S zu bleiben, die den Beginn der Kristallisation darstellt. Die Nase der Kurve, die mit T_{\max} bezeichnet wird, stellt die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit dar [87].

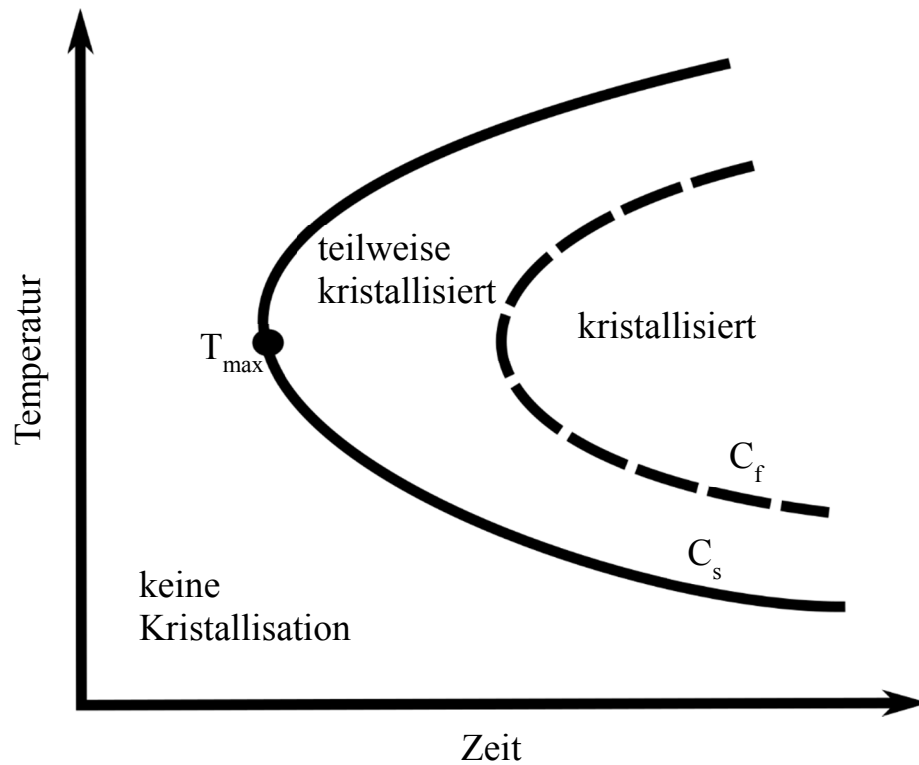


Abbildung 11: TTT-Diagramm für die Kristallisation eines Glases [87].

2.5 Kristallisation von Glas

Durch eine gezielte Kristallisation von Glasloten ist es möglich, die Temperaturbeständigkeit / die Einsatztemperatur des Lotes deutlich zu erhöhen. Weiterhin kann durch die Kristallisation von Phasen der thermische Ausdehnungskoeffizient des Glaslotes gut auf den der Fügekomponenten eingestellt werden. Um eine genauere Abschätzung treffen zu können, ist eine Betrachtung des Kristallisationsverhaltens des Glaslotes notwendig.

Allgemein kann die Kristallisation eines Glases in zwei Schritte eingeteilt werden, die Keimbildung und das Kristallwachstum, wobei die Keimbildung immer vor dem Kristallwachstum stattfindet. Ein Glas kann nicht kristallisieren, wenn keine Keime vorhanden sind [93]. Um diese Keime zu bilden gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, zum ersten können die Keime direkt aus den Glasbestandteilen gebildet werden, dann spricht man von homogener Keimbildung [67, 94]. Die zweite Möglichkeit ist die Zugabe von Keimbildnern, wie beispielsweise ZrO_2 , TiO_2 , P_2O_5 oder Edelmetallen. Ist dies der Fall spricht man von heterogener Keimbildung [95].

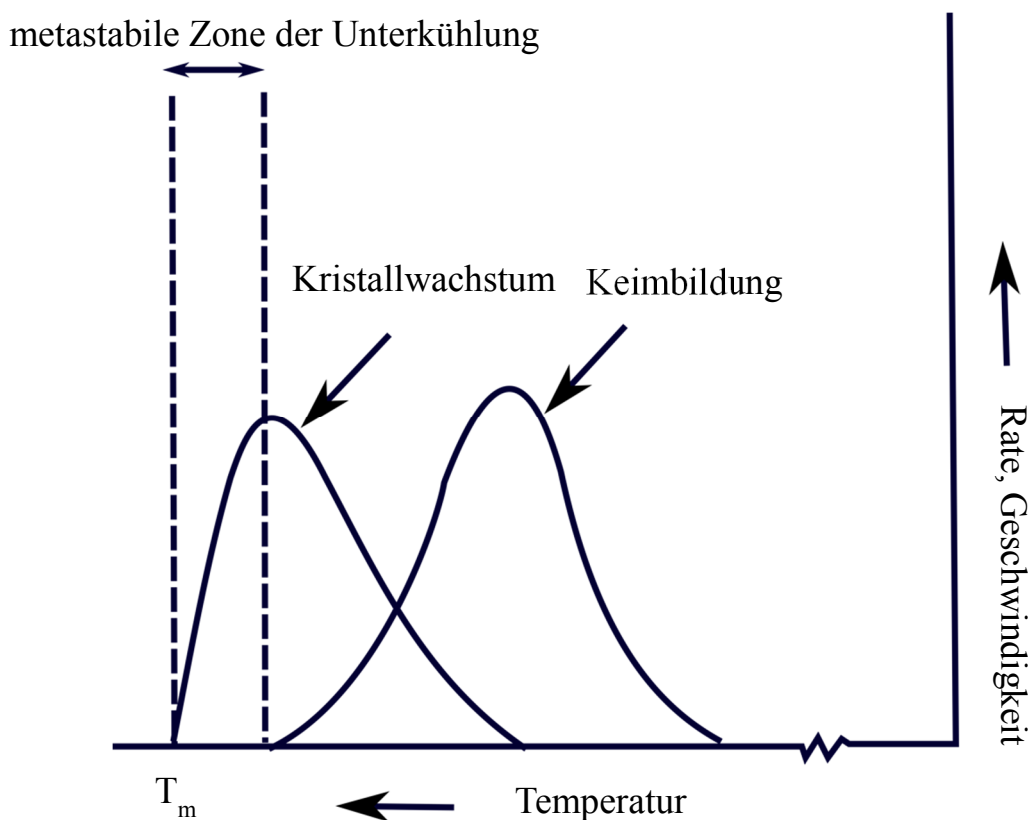


Abbildung 12: Einfluss der Temperatur auf die Keimbildungsrate und Kristallwachstumsgeschwindigkeit eines Glases [93].

Es gibt verschiedene Möglichkeiten wie sich Kristallisationskeime bilden können. Zum einen ist es möglich, dass sich diese spontan beim Abkühlen der Glasschmelze bilden. Dabei ist jedoch das Problem, wie von Tammann beschrieben, dass die Keime sehr klein sind und somit einen erhöhten Dampfdruck besitzen. Dem zufolge ist der Schmelzpunkt der Keime niedriger und sie können sich bei weiterem Erhitzen auch deutlich unterhalb der Liquidustemperatur T_m wieder auflösen. Dieser Bereich wird auch (wie in Abbildung 12) als metastabile Zone der Unterkühlung bezeichnet. In diesem Bereich ist die Triebkraft aufgrund der hohen Grenzflächenenergie zwischen Kristall und Schmelze zu gering um Keime zu bilden. Mit weiter sinkender Temperatur steigt die Keimbildungsrate zunächst an und sinkt dann wieder. Die zweite Möglichkeit zur Keimbildung im Glas ist durch eine gezielte Temperaturbehandlung knapp oberhalb von T_g .

Das einfachste Modell zur Beschreibung der Keimbildungsrate nimmt runde Teilchen der gleichen Zusammensetzung wie die umgebende Phase (isochemische System) an. Die freie Enthalpie dieses Systems zur Keimbildung kann wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 G_v + \pi r^2 \sigma \quad (11)$$

wobei r der Radius des Keims, G_v die freie Enthalpie pro Volumeneinheit und σ die Oberflächenspannung sind. Der erste Term beschreibt die thermodynamische Triebkraft und der zweite die Oberflächenenergie. Bei sehr kleinen Keimen ist die Oberflächenenergie dominierend. Aus der Ableitung nach r kann eine Aussage getroffen werden, ab welcher Größe r^* (kritischer Keimradius) Keime stabil sind und wachsen können.

$$r^* = \frac{2 \sigma}{\Delta G_v} \quad (12)$$

Ist ein Keim größer als r^* kann dieser wachsen [96]. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit U kann allgemein wie folgt beschrieben werden:

$$U = a_0 v \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)\right] \quad (13)$$

wobei der Abstand zwischen den Teilchen, v die Schwingungsfrequenz, k die Boltzmann Konstante und ΔE und ΔG die kinetische und thermodynamische Barriere zur Keimbildung sind [93].

Eine weitere Einteilung der Kristallisationsmechanismen, ist die Unterscheidung in Oberflächen- und Volumenkristallisation. Beide Effekte lassen sich gut mittels Differenz-Thermoanalyse unterscheiden. Kristallisiert ein Glas von der Oberfläche, verschiebt sich das Kristallisationsmaximum mit steigender Korngröße zu höheren Temperaturen. Weiterhin nimmt die Intensität des Kristallisationspeaks mit kleiner Korngröße zu. Für die Entwicklung von Glaskeramiken ist die Volumenkristallisation bevorzugt, da diese leichter zu kontrollieren

ist. Jedoch zeigen nur sehr wenige Gläser eine reine Volumenkristallisation, z.B. $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ oder Lithium-Alumo-Silicat-Gläser. Viele Gläser kristallisieren sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche. Durch die Zugabe von Keimbildnern kann dies aber in Richtung der Volumenkristallisation verschoben werden [95, 97, 98].

3. EXPERIMENTELLES

3.1 GLASHERSTELLUNG

Durch die Anforderungen des Laserfügeprozesses sowie die der Grundwerkstoffe Saphir und Korund, wurden in der Literatur Glassysteme gesucht, welche eine hohe Kristallisationsneigung aufweisen. Diese sollen in der kurzen Zeit des Laserfügeprozesses zunächst dicht sintern und anschließend vollständig kristallisieren. Es wurden Gläser aus den Systemen BaO-TiO₂-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂ und MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ hergestellt, wobei der SiO₂-Gehalt der letzten beiden Systeme gering gehalten wurde. Die Zusammensetzungen der Gläser sind in Tabelle 1 zu sehen.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Glaslote (in mol%).

Glassystem	Nr.	MgO	CaO	BaO	ZnO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
A	1	-	-	40,0	-	-	20,0	40,0
	2	-	-	38,5	-	-	19,2	42,3
	3	-	-	34,8	-	-	17,4	47,8
B	1	-	61,0	-	-	30,0	-	9,0
	2	-	62,0	-	-	31,0	-	7,0
C	1	10,0	48,0	-	-	22,0	-	20,0
	2	43,0	7,0	-	-	15,0	-	35,0
	3	10,0	45,0	-	-	25,0	-	20,0
	4	10,0	43,0	-	5,0	22,0	-	20,0
	5	9,2	44,1	-	-	26,7	-	20,0
	6	4,2	44,1	-	5,0	26,7	-	20,0

Glassystem A

Die Gläser wurden aus den Rohstoffen Bariumcarbonat BaCO_3 (SEAD), Titandioxid TiO_2 (Degussa) und Siliciumdioxid SiO_2 (Roth) hergestellt. Durch die Erhöhung des SiO_2 -Gehaltes gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung von Fresnoit (40 BaO -20 TiO_2 -40 SiO_2) sollte die Herstellbarkeit, sowie das Sinterverhalten des Glaslotes verbessert werden. Die Gläser wurden im Platin-Rhodium-Tiegel in einem Mittelfrequenzofen bei 1500 °C geschmolzen. Dabei wurde die Schmelze nach dem Einlegen und Aufschmelzen der Rohstoffe eine Stunde mit 40 Umdrehungen pro Minute mit einem Platin-Stabührer gerührt. Im Anschluss wurde die Schmelze noch weitere 30 Minuten bei 1500 °C im Ofen stehen gelassen. Das Gießen erfolgte auf einen Messingblock. Zum Unterdrücken der Kristallisation wurde die Schmelze mit einem Messingstempel abgepresst. Mit dieser Methode war es möglich, kleinere Glasblöcke herzustellen. Die Dicke war je nach Kristallisationsanfälligkeit der Gläser verschieden. Das Glas A1 wurde auf 1 mm abgepresst. Trotz der hohen Abkühlraten konnte diese Zusammensetzung nur teilweise glasig hergestellt werden. Die Gläser A2 und A3 zeigten eine deutlich geringere Kristallisationsneigung, was die Herstellung von Blöcken mit Dicken von 5 mm (A2) und 7 mm (A3) erlaubte. Diese wurden im Anschluss bei 10 K über T_g gekühlt. Die Temperatur wurde eine Stunde gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, so dass die Glasblöcke spannungsfrei waren und weiterverarbeitet werden konnten.

Tabelle 2: Gemengezusammensetzung für 200 g Glas.

	Gemengezusammensetzung in g		
	BaCO_3	TiO_2	SiO_2
A1	155,8	31,5	47,4
A2	152,2	30,8	51,0
A3	143,1	29,0	59,9

Glassystem B und C

Die Gläser aus den Glassystemen B und C wurden aus den Rohstoffen Magnesiumcarbonat $4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4-5 \text{H}_2\text{O}$ (Roth), Calciumcarbonat CaCO_3 (Merck), Aluminiumoxid Al_2O_3 (VK Labor- und Feinchemikalien), Zinkoxid ZnO (Roth) und Siliciumdioxid SiO_2 (Schott AG) hergestellt. Das Gemenge für 200 g Glas wurde im Platintiegel im Superkanthalofen bei 1580 °C geschmolzen und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dabei war es notwendig, aufgrund des Schäumens des Gemenges, mehrmals nachzulegen. Die Schmelze

wurde im Anschluss auf einen Messingblock gegossen und abpresst. Es konnten Glasblöcke mit einer Dicke von 4 bis 10 mm hergestellt werden, in Abhängigkeit von der Kristallisationsneigung des Glases. Der Glasblock wurde bei 810 °C in einen Muffelofen gelegt und kühlte mit einer Geschwindigkeit von 2-3 K/min ab. Die Gläser C2, C3 und C4 zeigten nach dem Abkühlen kristalline Anteile und es erfolgten keine weiteren Untersuchungen mit diesen Gläsern.

Tabelle 3: Gemengezusammensetzung für 200 g Glas.

	Gemengezusammensetzung in g				
	4 MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·4-5 H ₂ O	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	ZnO	SiO ₂
B1	-	173,93	87,14	-	15,41
B2	-	175,83	89,56	-	11,92
C1	29,14	146,93	68,60	-	36,75
C2	142,32	24,33	53,12	-	73,03
C3	28,54	134,90	76,35	-	35,99
C4	28,59	129,12	67,30	12,21	35,52
C5	25,91	130,55	80,37	-	35,52
C6	11,48	126,71	78,01	11,67	34,47

3.2 BESTIMMUNG DER THERMISCHEN EIGENSCHAFTEN

DSC

Zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur (T_g) und des Kristallisationsverhaltens, d.h. Beginn $T_{C, \text{Onset}}$ und Peakmaximum T_C , wurden DSC-Messungen an Glaspulvern verschiedener Korngröße (0-40, 40-63, 63-80, 80-125, 125-250, 250-315 μm , Kompaktproben) und bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten (2, 5, 10, 15, 20 K/min) durchgeführt. Für die Messungen wurden 60 mg Glaspulver in einem Platintiegel eingewogen. Im Referenzplatintiegel wurden 60 mg Al₂O₃ eingewogen. Aus den Ergebnissen wurde für die weiteren Untersuchungen die Kristallisationstemperatur bestimmt. Dafür wurde das Maximum das

exothermen Peaks gewählt (Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min, Korngröße 0-40 μm). Die Messungen erfolgten an einem Gerät der Firma Linseis PT-1600.

Dilatometrie

Die Bestimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten (CTE), der Glasübergangstemperatur (T_g) und des dilatometrischen Erweichungspunktes (T_d) erfolgte mittels Dilatometrie. Die Proben der Gläser konnten direkt aus den Glasblöcken geschnitten werden. Dafür wurden Quader mit einer Größe von 7 x 7 x 20 mm hergestellt. Zur Herstellung der Glaskeramikproben musste das Glas in verschiedene Korngrößen ($< 40 \mu\text{m}$, 40-63 μm , 63-100 μm) aufgemahlen werden. Das Glaspulver wurde in eine Form gegeben und gesintert. Dabei wurde das Pulver mit 5 K/min auf eine Temperatur im Sinterbereich aufgeheizt und dort 120 Minuten gehalten, um eine möglichst vollständige Verdichtung zu erzielen. Anschließend wurden die Proben auf $T_{c, \text{Peak}}$ erwärmt. Diese Temperatur wurde für 120 Minuten gehalten. Dann kühlte die Probe auf Raumtemperatur ab. Die Messungen wurden an einem Gerät der Firma Netzsch 402PC durchgeführt.

Erhitzungsmikroskopie

Um das Sinterverhalten zu charakterisieren, wurden die Gläser mittels Erhitzungsmikroskopie untersucht. Die Messung erfolgte an einem Eigenbau des Otto-Schott-Instituts für Materialforschung in Jena, der schematische Aufbau ist in Abbildung 13 dargestellt. Dafür wurden die Gläser auf eine Korngröße von kleiner 40 μm aufgemahlen. Aus den Glaspulvern wurden mit Hilfe einer Pressform Zylinder (Durchmesser 3 mm, Höhe 3 mm) hergestellt und auf ein Al_2O_3 -Plättchen gesetzt. Diese wurden anschließend in den Ofen des Erhitzungsmikroskops gestellt und auf 1200 °C (Aufheizrate 5 K/min) erhitzt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der aufgenommenen Schattenbilder, wobei die Höhe und die Breite der projizierten rechteckigen Fläche gemessen und anschließend die Fläche A bestimmt wurde. Dabei wurde das Verhältnis der sichtbaren Fläche A bei der jeweiligen Temperatur im Verhältnis zur Ausgangsfläche A_0 bestimmt.

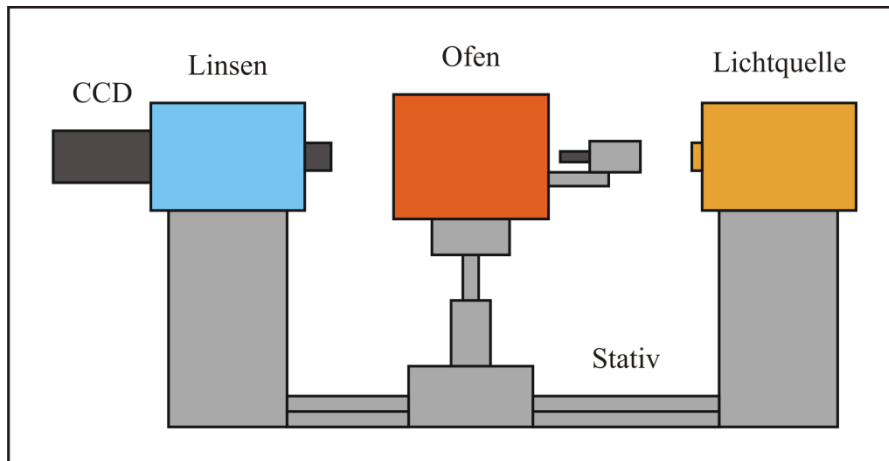


Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Erhitzungsmikroskops.

3.3 HERSTELLUNG DER GLASPULVER UND DER GLASLOTPASTE

Für die Fügeversuche wurden die Gläser in einer Planetenmühle (Fritsch Pulverisette 05.102) in Ethanol aufgemahlen, anschließend getrocknet und auf eine Korngröße von kleiner $< 40 \mu\text{m}$ gesiebt. Die Bestimmung der Korngrößenverteilung erfolgte mit dem Partikelgrößenanalysator Beckman - COULTER LS 230 für die Gläser B1, C1 und C6. Danach wurde das Glaspulver mit einem Additiv (3 g Elavasite 2045 + 90 g Terpeneol) versetzt. Das Verhältnis von Glaspulver zu Bindemittel wurde an das jeweilige Glaslot angepasst. Aufgrund geringer Lotmengen wurden die Bindemittelanteile in Abhängigkeit der Lotpulver solange erhöht, bis eine pastenartige Konsistenz erreicht wurde. Das Mischen erfolgte händisch mittels Reibschale und Pistill.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Glaslotpasten.

Glaslot	Anteil Bindemittel : Glaslot
A2	0,8 : 2
B1	1 : 2
C1	1 : 2
C5	1 : 2
C6	0,8 : 2

3.4 FÜGEVERSUCHE

Ermittlung der Laserparameter

Für die Untersuchung der Wirkmechanismen stehen Lasersysteme mit einer Laserwellenlänge von $10,6\text{ }\mu\text{m}$, Laserleistungen bis 3500 W , Festoptiken mit Strahlformungsmöglichkeiten (Zylinderlinse, Kegel linse) und Laserscanner-Systeme zur Verfügung. Die Auswahl der Laserstrahlführung und die Einstellung der Lasereinwirkzone h erfolgte dabei in Abhängigkeit vom untersuchten Bauteildurchmesser. Für die Realisierung des gewählten Bewegungskonzepts kommt ein Kegelspiegel zur Anwendung. Dieser wird mittels eines Pilotlasers mittig zur Strahlführungsoptik (Scanoptik, Festoptik mit Ringmode) des Lasersystems positioniert. Die untersuchten Kapillarröhrchen stehen auf einer festen Unterlage und werden mit Hilfe eines Dreibackenfutters zentrisch zum Kegelspiegel fixiert. Die Lage des Laserstrahls wird durch Veränderung des Scandurchmessers d_{Scan} bzw. des Ringmodedurchmessers d_{Ring} experimentell so eingestellt, dass die höchste Energieverteilung der Lasereinwirkzone (h) am Glaslot anliegt. Für die Bestimmung der Löttemperatur wird ein Teilstrahlungs pyrometer (Typ Metis MY51, Fa. Sensortherm) verwendet (Abbildung 15). Dieses Pyrometer ist für Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 5,14\text{ }\mu\text{m}$ empfindlich und besitzt einen Messbereich von 400 bis $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Arbeitsabstand beträgt in den Untersuchungen 190 mm mit dem kleinstmöglichen Messfelddurchmesser von $1,3\text{ mm}$. Eine wesentliche Voraussetzung für eine fehlerfreie Temperaturmessung ist die Einstellung des Emissionsgrades ε . Dieser ist vom Werkstoff des Messobjekts, dessen Oberflächenbeschaffenheit und Temperatur abhängig. In einem Rohr-Ofen wurde für je eine Kapillare aus Al_2O_3 -Keramik und Saphir der Emissionsgrad im Temperaturbereich von 700 bis $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermittelt. Dabei ergab sich für einen Temperaturbereich von 850 bis $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein mittlerer Emissionskoeffizient von $\varepsilon = 0,76$ für Al_2O_3 -Keramik und für Saphir von $\varepsilon = 0,86$ (Abbildung 14). Der Emissionskoeffizient ist bei der Voreinstellung in der Leistungsreglung in Abhängigkeit des Werkstoffes einzustellen, um reproduzierbare Prozessbedingungen während der Untersuchungen zu gewährleisten. Bei der direkten Erwärmung mittels CO_2 -Laserstrahlen besteht das Ziel, die notwendige Energie in die Fügezone einzutragen und über Wärmeleitung das Lot und die Bauteilwandung auf die notwendigen Prozesstemperaturen zu erwärmen, um die Prozesse Sintern / Benetzen und Verbindungsbilden sowie Kristallisieren zu gewährleisten.

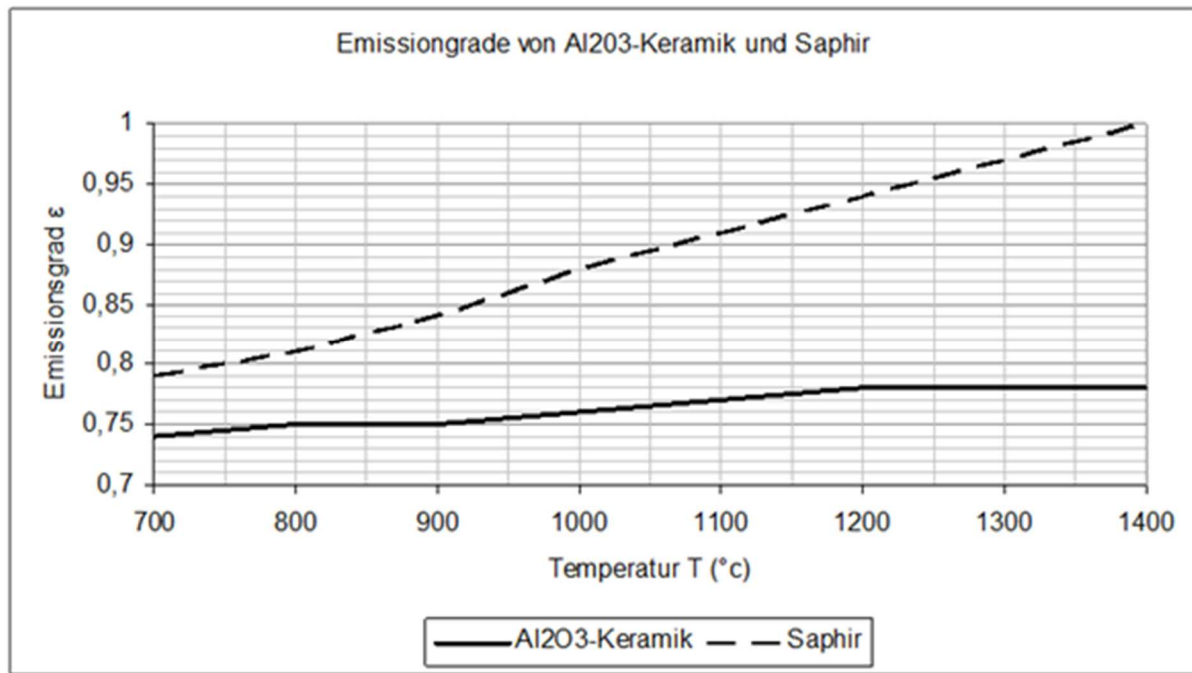


Abbildung 14: Emissionsgrad in Abhängigkeit der Temperatur von Al_2O_3 -Keramik und Saphir.

Versuchsaufbau

Mit Hilfe des Versuchsaufbaus in Abbildung 15 sollen anhand von mit Glaslot versehenen dünnen Korundröhrchen (Durchmesser 3 - 6 mm), Grundlagenuntersuchungen zur Qualifizierung der Glaslotzusammensetzungen durchgeführt bzw. für Übertragbarkeitsuntersuchungen in anwendungsnahe Geometrien genutzt werden.

Die nachfolgenden Abbildung 16 und Abbildung 17 zeigen die Versuchsanordnung der Laserfügeversuche und des Laserscannersystems.

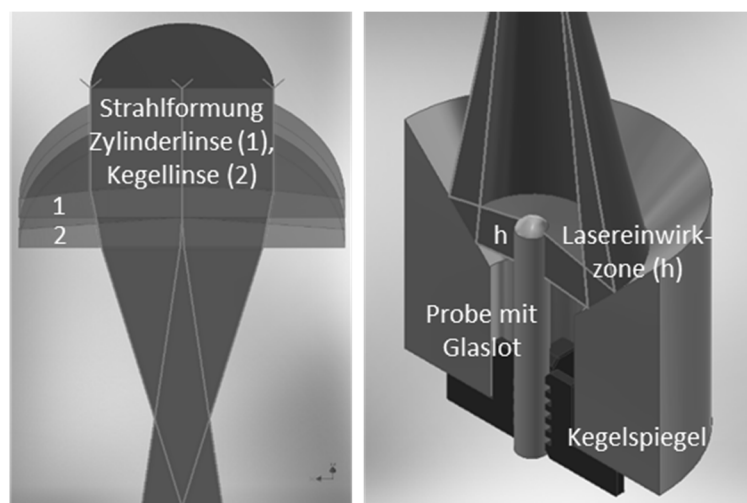


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Strahlformungselemente zur Einkopplung in einen Kegelspiegel (rechts) und der Strahlformung am Kegelspiegel zur Einstellung der Höhe der Lasereinwirkzone h (links).



Abbildung 16: Versuchsanordnung zur Adaption an verschiedene CO₂-Laserstrahlquellen und -systeme (wahlweise 200 W Lasersystem der Fa. Synrad, 1,2 kW FEHA-System bzw. 3,5 kW Lasersystem ROFIN SINAR) am Portalssystem (Fa. Stiefelmayer) mit integriertem Pyrometer zur Temperaturmessung und einer Videokamera zur Prozessbeobachtung.

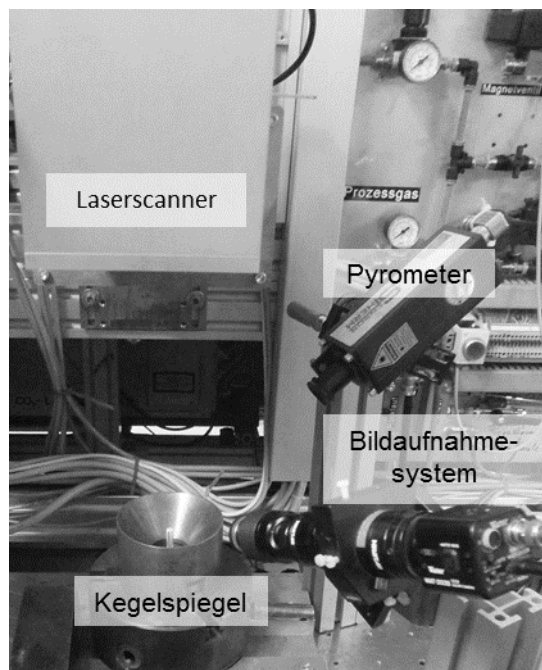


Abbildung 17: Versuchsanordnung mittels Scannersystem (wahlweise 200 W Lasersystem der Fa. Synrad, 1,2 kW FEHA-System).

Abbildung 18 zeigt zusammenfassend den Prozessablauf des Laserfügeprozesses der Korundkapillarröhrchen.

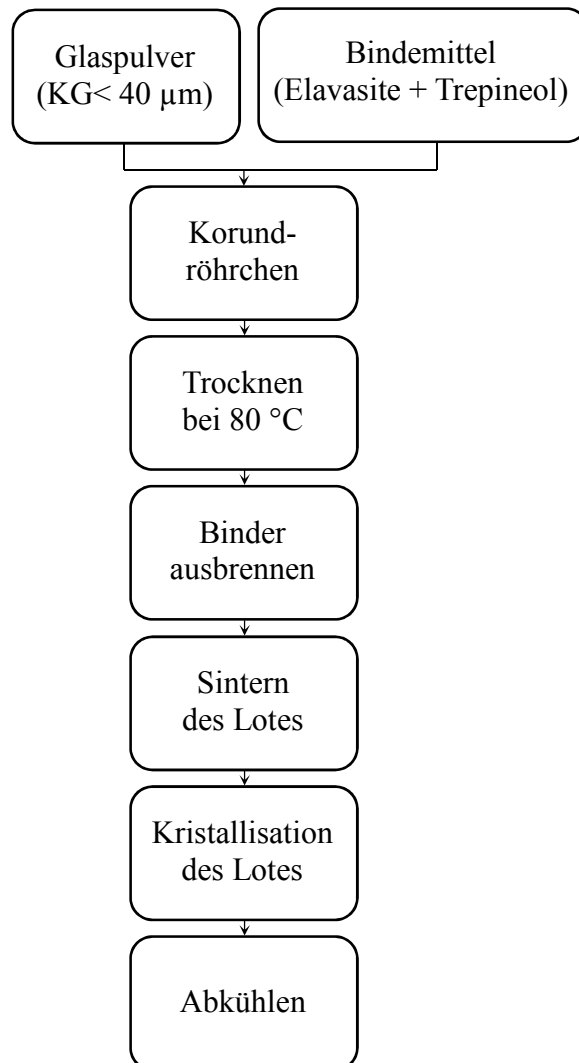


Abbildung 18: Prozessablauf der Fügeversuche.

Temperatursteuerung

Die Temperaturmessung und -regelung erfolgte mit einem Quotienten-Pyrometer. Das Pyrometer wurde mit einem Regelkreis zur Steuerung des Lötprozesses hardware- und softwaremäßig verknüpft, um mit einer temperaturabhängigen Laserleistungsregelung die Temperaturkontrolle in den Untersuchungen durchzuführen. Die Ist-Temperatur am Glaslot wurde mit einem Pyrometer (Metis MY51, Metis MQ11) der Firma. Sensotherm gemessen und mit der vorgegebenen Solltemperatur verglichen. Die Untersuchungen können so mit entsprechenden Vorgaben zum T-t-Regime, d.h. Aufheiz-, Halte- und Abkühlzeiten sowie den für den Lötprozess erforderlichen Temperaturen, programmiert, gesteuert und dokumentiert werden.

Für die Fügeversuche wurden die Kapillarröhrchen in den Versuchsaufbau eingespannt und die Temperatur-Zeit-Profile im Regelkreis zur Steuerung des Lötprozesses entsprechend den Glaszusammensetzungen, wie in Abbildung 19 dargestellt, programmiert, dabei wurden bei verschiedenen Temperaturen (Entbindern T_E , Sintern T_S und Kristallisation T_C des Glaslotes) Haltezeiten eingebaut. Somit sollte ein konstantes Durchwärmen der Proben bei der jeweiligen Temperatur erreicht werden. Die Aufheizgeschwindigkeiten wurden in einem Bereich von 100 K/min bis 1000 K/min untersucht, wobei sich eine Aufheizrate von 500 K/min für Al_2O_3 als optimal gezeigt hat, für Saphir betrug die Aufheizrate 200 K/min. Weiterhin wurde die Haltezeit bei den Temperaturen T_S und T_C variiert, wobei die Sinterzeit t_s zwischen 30 und 60 s lag und die Kristallisationszeit t_C zwischen 30 und 120 s eingestellt wurde. Neben der Haltezeit wurde auch die Haltetemperatur bei der Kristallisation verändert. Für die Glassysteme B und C wurden Versuche bei der Kristallisationstemperatur des jeweiligen Glases (bestimmt mittels DSC) sowie 50 K darüber durchgeführt. Für das Glas C6 wurde zusätzlich eine Temperatur von 200 K oberhalb der Kristallisationstemperatur untersucht.

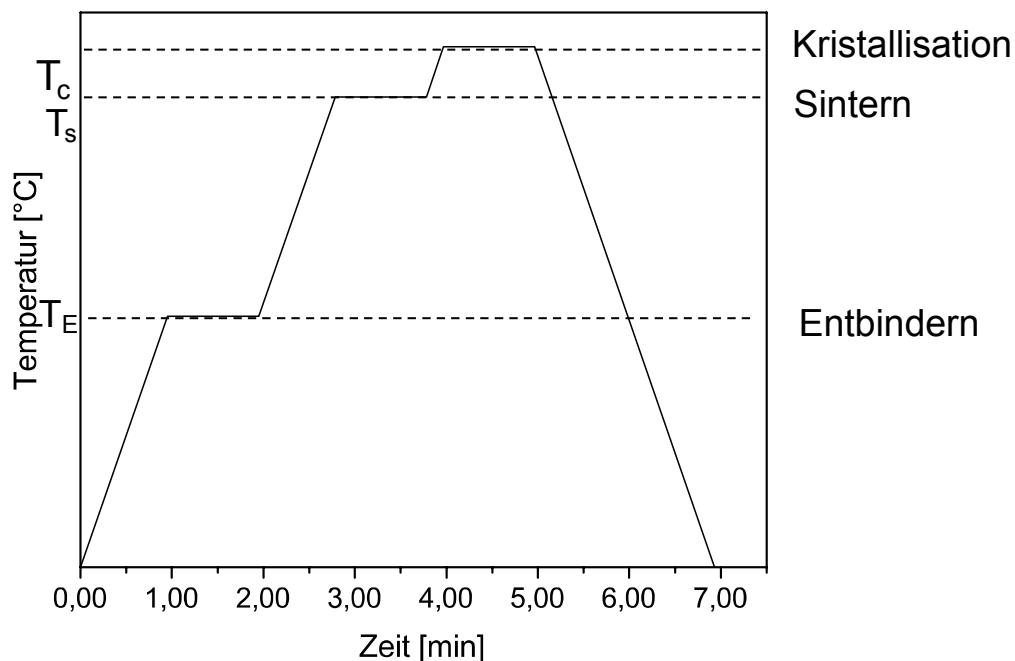


Abbildung 19: Temperatur-Zeit-Profil der Laserfügeversuche.

In Abbildung 20 ist ein Zweilochkapillarröhrchen mit dem Glaslot B1 im Verlauf des Fügeprozesses dargestellt. Im oberen Bereich ist das Glaslot dargestellt und im unteren das Kapillarröhrchen. In den Abbildungen B und C ist der Bereich der Lasereinwirkzone deutlich erkennbar. Die Abbildung 21 und Abbildung 22 zeigen die weitere Bauteilgeometrie während

des Fügeprozesses. In Abbildung 21 ist ein Steckverbinder mit dem Glaslot B1 während des Fügeprozesses dargestellt. Abbildung 22 zeigt eine Saphirkapillare mit dem Glaslot C6 im Verlauf des Laserfügeprozesses.

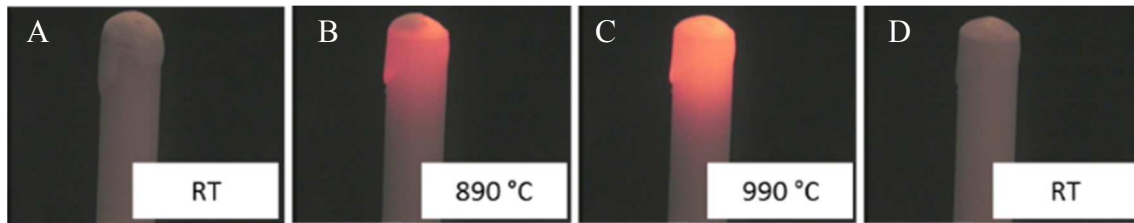


Abbildung 20: Zweilochkapillarröhrchen mit Glaslot B1 (a) vor (b) während des Sinterns (c) während der Kristallisation und (d) nach dem Laserfügeprozess.

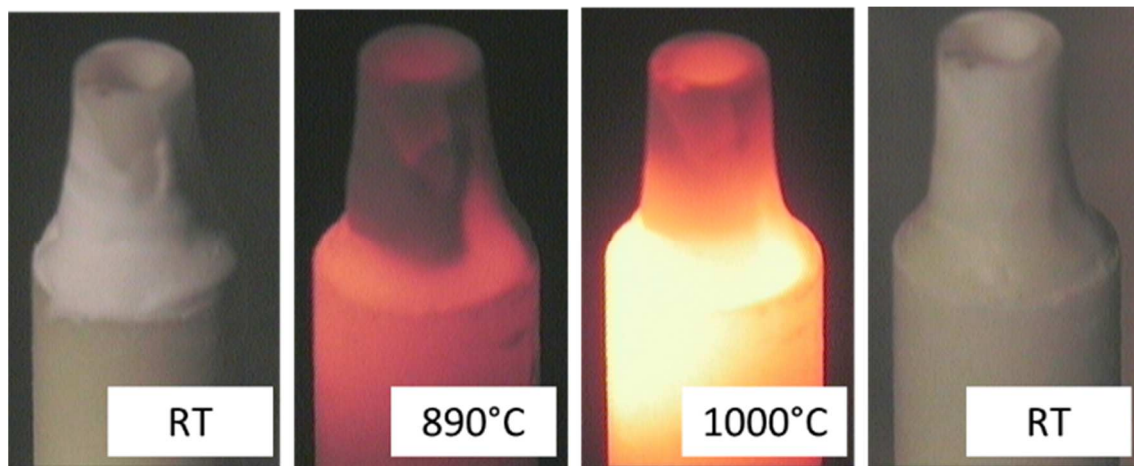


Abbildung 21: Fügeuntersuchungen anhand einer Steckverbindung (\varnothing_{A1} 5mm, \varnothing_{i1} 3mm, \varnothing_{A2} 2,7mm, \varnothing_{i2} 1,5mm).

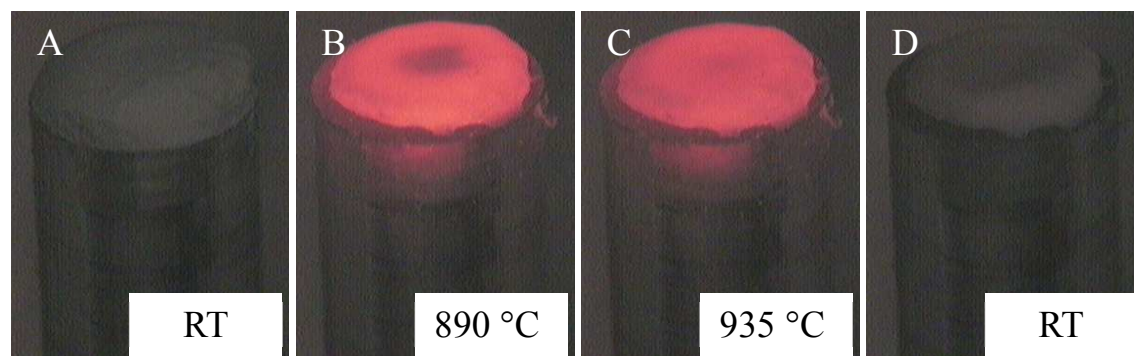


Abbildung 22: Saphirkapillare mit Glaslot C6 (a) vor (b) während des Sinterns (c) während der Kristallisation und (d) nach dem Laserfügeprozess; weitere Optimierung erforderlich.

Ausgehend von experimentellen Untersuchungen wurden für die Laseruntersuchungen Temperaturen für die Prozessphasen Sintern (T_s) und Kristallisieren (T_c) festgelegt, in Grenzen

variiert und in den verschiedenen Prozessphasen gehalten (t_{Halte}). Um die Untersuchungen möglichst nah an anwendungsorientierten Geometrien (Sensoren, Gehäuse) durchzuführen, erfolgten die Untersuchungen an rotationssymmetrischen Kapillarröhrchen. Folgende Prozessparameter wurden für Al_2O_3 -Keramik und Saphir untersucht:

Tabelle 5: Prozessparameter.

Prozessparameter	Al_2O_3 -Keramik	Saphir
Emissionskoeffizient ε	0,76	0,86
Laserwirkzone h [mm]	4...10	4...10
Bindemittelausbrand T_{DB} [°C]	475	475
Verdichtungstemperatur T_{S} [°C]	850...950	850...950
Kristallisationstemperatur T_{C} [°C]	900...1.100	900...1.100
Aufheizgeschwindigkeit T_{\uparrow} [K/min]	100...1.000	100...1.000
Haltezeit bei Binder-/Sinter-/ Kristallisationstemperatur t_{Halte} [s]	60...240	60...240
Abkühlgeschwindigkeit T_{\downarrow} [K/min]	frei...100	frei...100
Probendurchmesser \varnothing_{A} [mm] (Einloch-/Zweilochkapillarröhrchen)	3...6	6

3.5 BEURTEILUNG DER FÜGEVERSUCHE

Probenpräparation

Im Anschluss an die Fügeversuche wurden die Zweilochkapillarröhrchen für die Beurteilung des Fügeverbunds präpariert. Zur Bestimmung der Kristallphasen wurde zum einen die Oberfläche des kristallisierten Glaslotes planparallel angeschliffen. Zum anderen wurden Querschliffe der Proben für die Elektronenmikroskopie angefertigt. Dafür wurden zunächst die Kapillarröhrchen eingebettet und anschließend auf die Hälfte heruntergeschliffen und poliert.

Elektronenmikroskopie

Die Untersuchung der gefügten Bauteile erfolgte an polierten Querschliffen der Zweilochkapillarröhrchen. Die Proben wurden zunächst mit Diamantsuspensionen

verschiedener Korngröße geschliffen und poliert. Die Proben des Glassystems B wurden wasserfrei mit Glykol präpariert. Im letzten Politurschritt erfolgte bei allen Proben ein chemisch-mechanischer Abtrag mit einer kolloidalen Si-Suspension (Struers; Korngröße = 0,04 μm). Die Untersuchungen mittels Elektronenmikroskopie erfolgten an einem Gerät der Firma Jeol JSM-7001F. Die Proben wurden zur Vermeidung von Aufladungen mit Kohlenstoff bei einem Druck von 10^{-4} Pa beschichtet.

Phasenanalyse

Die Bestimmung der Kristallphasen erfolgte durch zwei verschiedene Messverfahren, zum einen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und zum anderen mittels Elektronenrückstreubeugung (EBSD).

XRD

Die XRD-Untersuchungen wurden an dem Gerät Rigaku MiniFlex300 mit CuK_α - Strahlung in einem 2θ -Bereich von 10° - 60° durchgeführt.

EBSD/EDXS

Die Proben wurden mit Rasterelektronenmikroskopie (SEM) untersucht und es wurde Elektronenrückstreubeugung (EBSD) an einem Rasterelektronenmikroskop der Firma Jeol JSM-7001F mit einer TSL Digiview 3 EBSD-Kamera durchgeführt. Um Oberflächenaufladungen der REM-Probe zu vermeiden, wurden die Proben mit Silberpaste in Kontakt gebracht. Weiterhin wurde eine dünne Kohlenstoffschicht mit einem Druck von etwa 10^{-3} Pa aufgetragen. Durch eine Kombination von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) und EBSD-Scans wurden die Proben untersucht. Die Auswertung erfolgte mit den Programmen TSL OIM Data Collection 5.31 und TSL OIM Analysis 5.31. Die EDXS-EBSD-Scans wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV aufgenommen. Um zuverlässige Ergebnisse darzustellen, wurden nur Punkte mit einem Vertrauensindex (CI) $> 0,1$ in Zuordnungen oder Texturberechnungen einbezogen. Flächenscans der EBSD-Ergebnisse wurden mit einer Grau-Skala der Bildqualität (IQ) kombiniert, die die Hauptinformationen über die Musterqualität enthält und somit die Sichtbarkeit von Kornstrukturen z.B. Korngrenzen ermöglicht. In den EDXS-Mapping wurden

die Unterschiede zwischen den maximalen und minimalen Zählungen auf einen Graustufenbereich (0-255) normiert.

4. ERGEBNISSE

4.1 GLASSYSTEM A (BAO-TiO₂-SiO₂)

4.1.1 THERMISCHE EIGENSCHAFTEN

In Glassystem A wurden Gläser mit der Zusammensetzung von stöchiometrischem Fresnoit (Glas A1: 40 BaO - 20 TiO₂ - 40 SiO₂) hergestellt. Dieses Glassystem besitzt eine der höchsten bekannten Kristallisationsgeschwindigkeiten. Aufgrund dieser war es jedoch nicht möglich, die Zusammensetzung vollständig glasig herzustellen, so dass der SiO₂-Gehalt erhöht werden musste (Zusammensetzungen A2: 38,5 BaO - 19,2 TiO₂ - 42,3 SiO₂ und A3: 38,4 BaO - 17,4 TiO₂ - 47,8 SiO₂). Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse der thermischen Analyse der Gläser A1 bis A3.

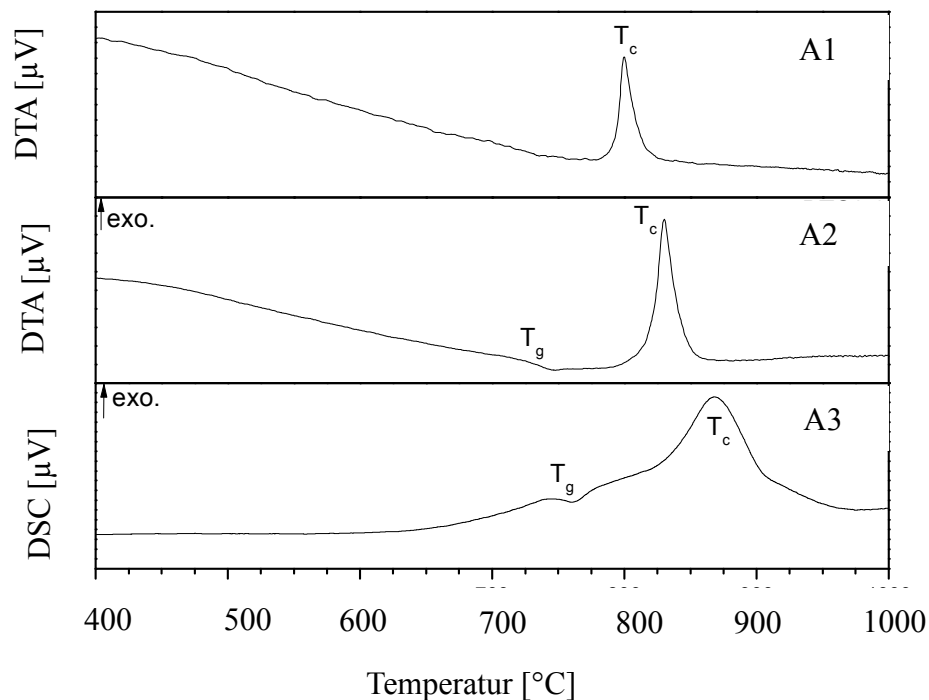


Abbildung 23: DSC-Profile der Gläser A1 bis A3 (Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min; Korngröße < 40 µm).

Durch die Erhöhung des SiO₂-Gehalts wurde das Kristallisationsverhalten der Gläser stark beeinflusst. Die Gläser A1 und A2 zeigen jeweils einen stark ausgeprägten und schmal zulaufenden Kristallisationspeak. Weiterhin ist es aus der DTA-Messung des Glases A1 nicht möglich eine Glasübergangstemperatur zu bestimmen. Beim Vergleich der Gläser A2 und A3 wird deutlich, dass der Bereich zwischen T_g und dem Beginn der Kristallisation mit größerem SiO₂-Gehalt zunimmt. Die Ergebnisse der DTA/DSC-Untersuchung und der Erhitzungsmikroskopie sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: thermische Eigenschaften der Gläser A1 - A3.

	T _g (DSC) [°C]	T _g (Dil.) [°C]	T _d [°C]	T _{c, Onset} [°C]	T _{c, Peak} [°C]	$\Delta T =$ T _{c, onset} - T _g [K]	Sinterbereich [K]
A1	734	-	-	786	799	65	-
A2	729	730	773	812	830	83	-
A3	749	741	772	831	868	119	784 - 817

In Abbildung 24 sind die Ergebnisse der Erhitzungsmikroskopie (Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min) dargestellt. Dafür wurden Pulverpresslinge mit einer Höhe von ca. 3 mm und einem Durchmesser von 3 mm hergestellt. Während der Erwärmung der Probe wurden in 2 K Schritten Schattenbilder des Pulverpresslings aufgenommen. Im Anschluss an die Messung erfolgte mit Hilfe dieser Bilder die Ermittlung der Flächenänderung bei Temperaturerhöhung. Vergleicht man die Ergebnisse der Gläser A2 und A3, wird deutlich, dass durch eine Erhöhung des SiO₂-Gehalts eine deutliche Verbesserung des Sinterverhaltens erzielt wurde. Der Bereich des Sinterns ist für das Glas A2 nicht ablesbar und für das Glas A3 im Bereich von 784 - 817 °C.

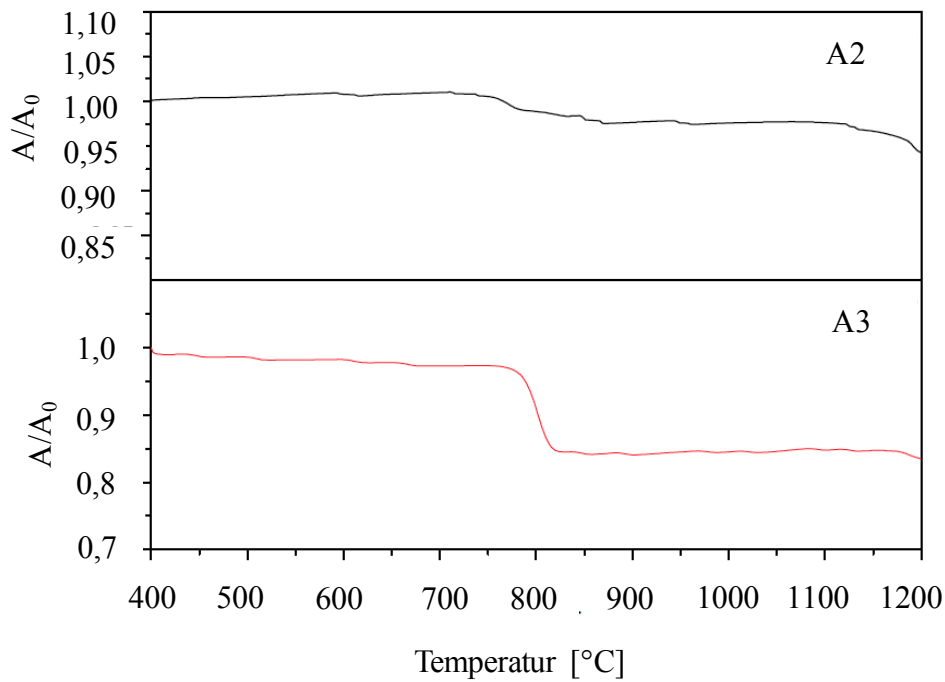


Abbildung 24: Erhitzungsmikroskopie der Gläser A2 und A3 (Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min; Korngröße < 40 µm).

Tabelle 7: thermische Ausdehnungskoeffizienten der Gläser und der kristallisierten Gläser A2 und A3.

	CTE	
	[10 ⁻⁶ K ⁻¹]	
	A2	A3
Glas (100 - 800 °C)	9,4	9,5
Glaskeramik (100 - 800 °C)	-	7,4

Neben dem Sinter- und Kristallisationsverhalten der Gläser war es notwendig das thermische Ausdehnungsverhalten der Gläser bzw. der kristallisierten Gläser zu untersuchen. Zur Bestimmung des CTE der Gläser wurden quaderförmige Proben (7 x 7 x 20 mm) geschnitten. Die Messung des CTE der kristallisierten Gläser erfolgte an Pulverpresslingen (Korngröße < 40 µm), welche zunächst mit 5 K/min auf eine Temperatur im Sinterbereich aufgeheizt und dort 120 Minuten gehalten wurden, um eine möglichst vollständige Verdichtung zu erzielen. Anschließend wurden die Proben auf $T_{c, Peak}$ erwärmt. Diese Temperatur wurde für 120 Minuten gehalten. Dann kühlte die Probe auf Raumtemperatur ab. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse zusammengefasst, wobei das kristallisierte Glas A3 eine gute Übereinstimmung im thermischen Ausdehnungsverhalten in Vergleich mit Korund/ Saphir zeigt. Neben dem CTE

wurden mittels Dilatometrie auch die Glasübergangstemperatur (T_g) und der dilatometrische Erweichungspunkt (T_d) bestimmt, wobei die Ergebnisse der Dilatometrie gut mit denen der DSC übereinstimmten (Tabelle 6).

4.1.2 BEURTEILUNG DES LASERGEFÜGTEN VERBUNDS

Mit den Glasloten aus dem System A konnten keine Fügeverbunde hergestellt werden. In Abbildung 25 ist ein REM-Aufnahme eines Querschnitts eines mit dem Glaslot A2 gefügten Zweilochkapillarröhrchens dargestellt. Im oberen Bereich ist das Glaslot erkennbar, dieses ist mit großen Poren und Rissen durchzogen. Weiterhin platzte das Lot während des Abkühlens vom Korund ab. Dies konnte auch nicht durch eine Verringerung der Abkühlgeschwindigkeit verhindert werden. Durch eine Erhöhung des SiO_2 -Gehalts sollte das Sinterverhalten verbessert werden. Dies führte jedoch zu einem Absinken des CTE, wodurch es wahrscheinlich zu Spannung im Fügeverbund kam, welche zur Zerstörung des Verbundes geführt hat. In einem weiteren Schritt wurde versucht das Glas aus der Schmelze zu kristallisieren. Jedoch war die Viskosität des Glases sehr niedrig was zu einem Herablaufen des Lotes von der Keramik führte.

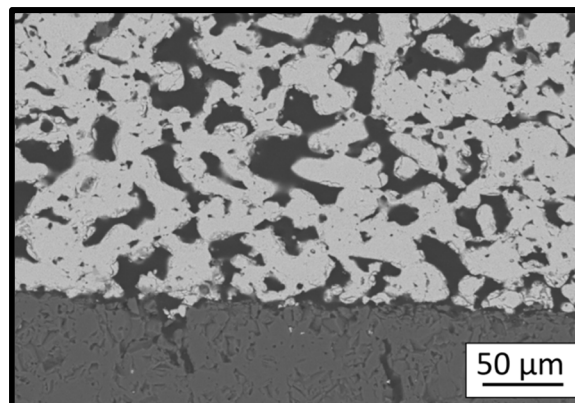


Abbildung 25: REM-Aufnahmen des Glaslotes A2 nach dem Laserfügen bei $T_s = 790\text{ °C}$ für 60 s; $T_c = 830\text{ °C}$ für 60 s.

4.2 GLASSYSTEM B (CAO-AL₂O₃-SiO₂)

4.2.1 THERMISCHE EIGENSCHAFTEN

Das Glassystem B wurde ausgewählt, da in diesem System Phasen kristallisieren, welche eine gute Übereinstimmung im thermischen Ausdehnungsverhalten mit Korund und Saphir besitzen. Für möglichst hohe Kristallisationsgeschwindigkeiten wurde in diesem System ein SiO₂-Gehalt von kleiner als 10 mol% gewählt.

Die Bestimmung der thermischen Eigenschaften der Gläser B1 und B2 erfolgte analog zu den Gläsern im System A. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Vergleicht man die Werte von Glas B1 und B2 wird deutlich, dass durch die Verringerung des SiO₂-Gehalts um 2 mol% der T_g , T_d , T_c , T_{FS} und T_{MS} erhöht werden. Der CTE sinkt von $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Glas) bzw. steigt für das kristallisierte Glaslot von $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Der Arbeitsbereich ($\Delta T = T_{c, \text{Onset}} - T_g$) ist bei beiden Gläsern gleich 103 K (Glas B1) bzw. 104 K (Glas B2).

Tabelle 8: Zusammenfassung der thermischen Eigenschaften der Gläser B1 und B2.

	Glas B1	Glas B2
T_g [°C] (DSC)	842	851
T_g [°C] (Dilatometrie)	849	854
T_d [°C]	882	893
$T_{c, \text{Onset}}$ [°C]	945	956
$T_{c, \text{Peak}}$ [°C]	967	972
ΔT [°C] = $T_{c, \text{Onset}} - T_g$	103	104
T_{FS} [°C]	886	903
T_{MS} [°C]	933	955
CTE Glas (100 - 800 °C)		
[10^{-6} K^{-1}]	8,8	8,4
CTE GC (100 - 900 °C)		
[10^{-6} K^{-1}]	8,3	8,5

In Abbildung 26 sind die Ergebnisse der DSC- (schwarz) und HSM-Untersuchungen (blau) für das Glas B1 im Vergleich dargestellt. Der T_g für das Glas liegt bei 842 °C. Der Wert stimmt gut mit der durch Dilatometrie ermittelten Glasübergangstemperatur von 849 °C überein. Bei einer Temperatur von 886 °C (T_{FS}) beginnt das Glaspulver zu sintern (Korngröße < 40 µm, Aufheizrate: 5 K/min). Dieser Vorgang ist bei 933 °C abgeschlossen (T_{MS}). Bei 945 °C beginnt das Glaspulver zu kristallisieren. Somit sind Sintern und Kristallisation des Glases zwei voneinander getrennte Vorgänge. Das Peakmaximum, welches bei den anschließenden Versuchen als Kristallisationstemperatur angenommen wurde, befindet sich bei 967 °C.

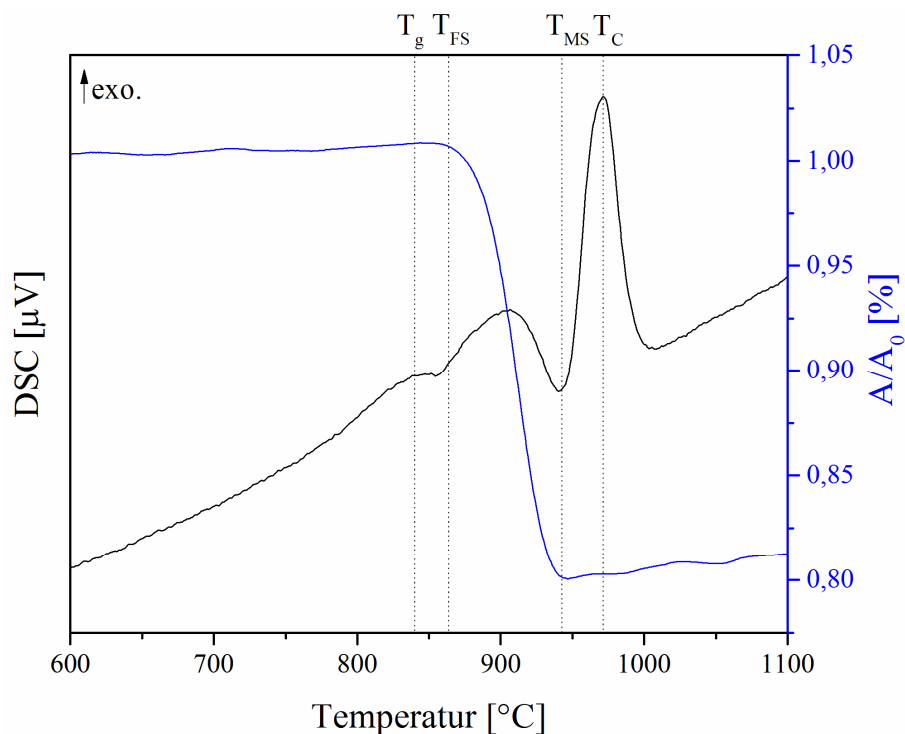


Abbildung 26: Vergleich der DSC und HSM-Ergebnisse des Glases B1 (Korngröße < 40 µm, Aufheizrate: 5 K/min).

Abbildung 27 zeigt das Sinter- und Kristallisationsverhalten des Glaspulvers B2 (Korngröße < 40 µm, Aufheizrate: 5 K/min). Die Glasübergangstemperatur liegt bei 854 °C. Für das Glaspulver ist ein Sinterbereich von 903 bis 935 °C in der Erhitzungsmikroskopie erkennbar. Dieser ist damit deutlich kleiner als für das Glas B1 (886 - 933 °C). Das Glas B2 beginnt bei 956 °C zu kristallisieren und das Maximum der Kristallisation befindet sich bei 972 °C. Vergleicht man die Kristallisationspeaks der Gläser B1 und B2 wird deutlich, dass dieser bei Glas B2 schmaler und steiler verläuft als beim Glas B1. Der Bereich zwischen dem Ende des Sinterns (T_{MS}) und dem Beginn der Kristallisation ist auch bei B2 (16 K) geringer als bei B1 (22 K).

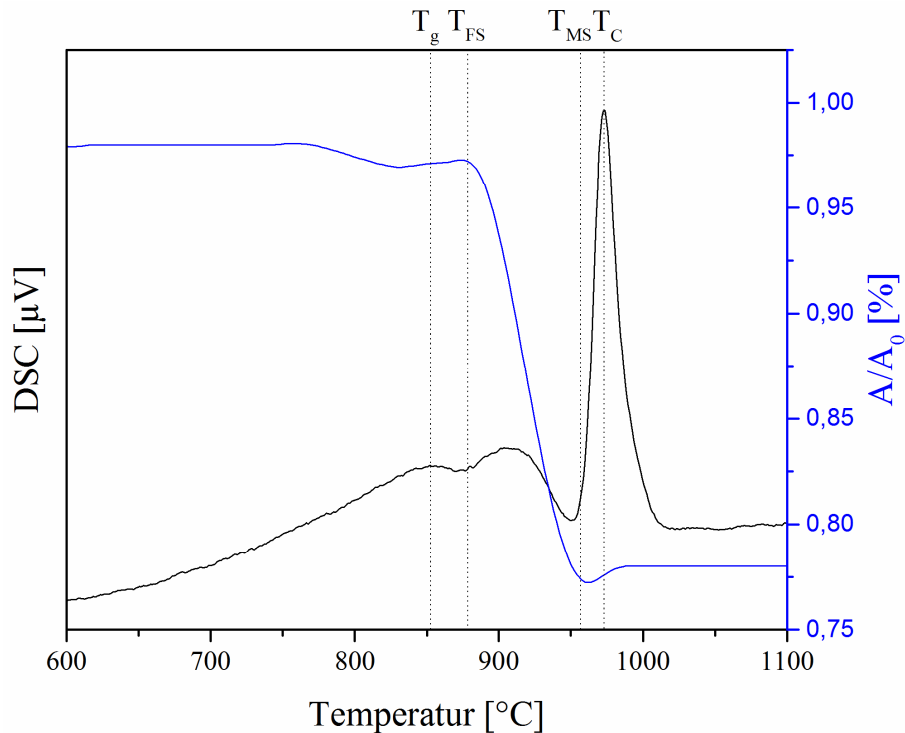


Abbildung 27: Vergleich der DSC und HSM-Ergebnisse des Glases B2 (Korngröße < 40 μm , Aufheizrate: 5 K/min).

Abbildung 28 zeigt das thermische Ausdehnungsverhalten der Gläser B1 und B2. Dieses ist sehr ähnlich. Das Glas B1 hat einen CTE von $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ im Bereich von 100 bis 800 °C und das Glas B2 besitzt einen CTE von $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. In Abbildung 29 ist das thermische Ausdehnungsverhalten der kristallisierten Gläser B1 und B2 im Vergleich mit Korund dargestellt. Beide Glaskeramiken besitzen einen CTE, der kleiner ist als der CTE von Korund ($\alpha_{100-800^\circ\text{C}} = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und besitzen eine gute Übereinstimmung mit Korund. Für das kristallisierte Glas B1 konnte mittels Dilatometrie ein CTE von $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ermittelt werden und für das kristallisierte Glas B2 von $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ im Bereich von 100 - 900 °C.

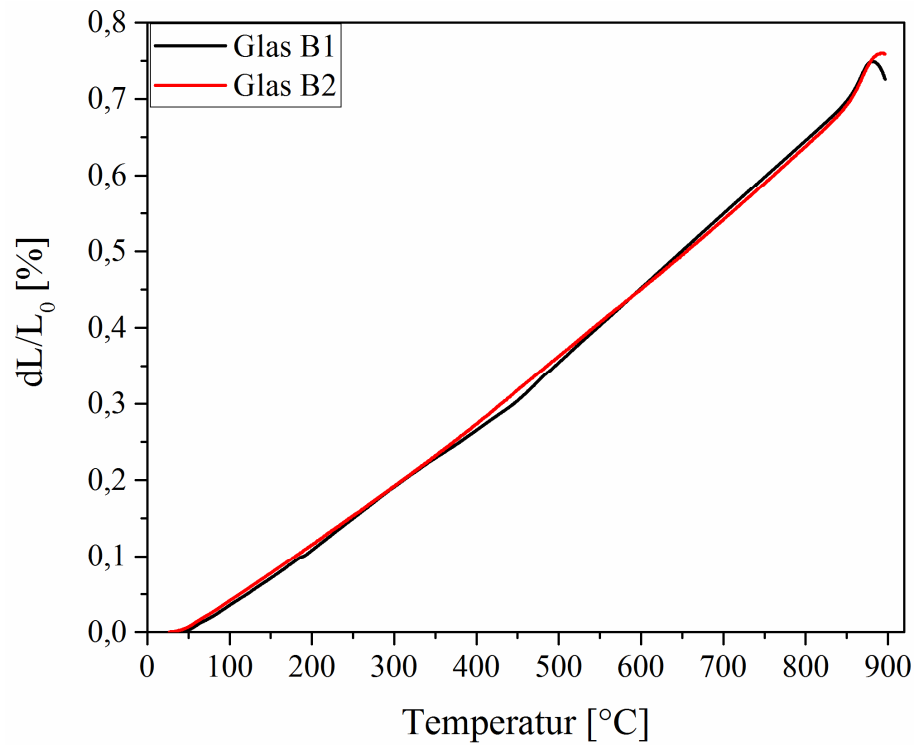


Abbildung 28: Dilatometrie der Gläser B1 und B2.

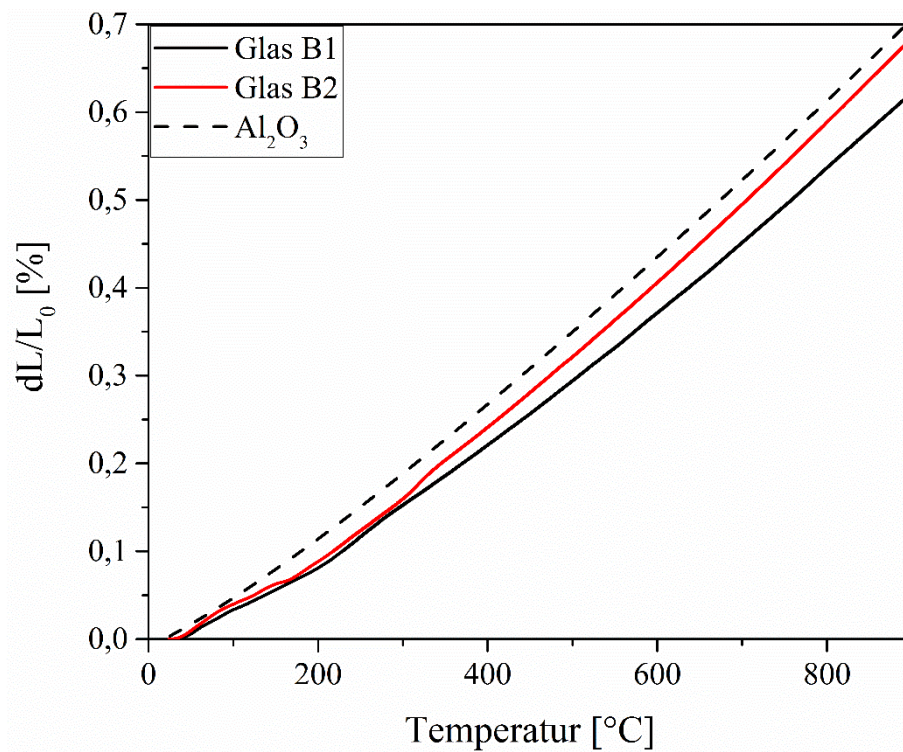


Abbildung 29: Dilatometrie der kristallisierten Gläser B1 und B2.

4.2.2 KRISTALLISATIONSVERHALTEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KORNGRÖßE

In Abbildung 30 sind DSC-Messungen des Glases B1 der Korngrößenfraktionen 0-40 μm und 63-100 μm für verschiedene Aufheizraten ($\beta = 2, 5, 10, 15, 20 \text{ K/min}$) dargestellt. Die Glasübergangstemperatur ist bei beiden Korngrößen und allen Aufheizgeschwindigkeiten etwa gleich bei $845^\circ\text{C} \pm 7^\circ\text{C}$. Vergleicht man die Kristallisationspeaks der beiden Korngrößenfraktionen ist erkennbar, dass für die größere Kornfraktion bei allen Aufheizraten zwei überlagerte Kristallisationspeaks zu sehen sind. Für die Korngrößenfraktion von 0-40 μm sind auch zwei Kristallisationspeaks sichtbar. Diese sind jedoch stärker einander überlagert. Beim Vergleich der Aufheizraten untereinander ist erkennbar, dass die Peakgröße mit steigender Korngröße zunimmt. Die Kristallisationstemperatur verschiebt sich außerdem von 945°C (2 K/min) zu 983°C (20 K/min) für eine Korngröße von 0-40 μm . Für 63-100 μm verschiebt sich der erste Kristallisationspeak von 945°C (2 K/min) auf 986°C (15 K/min) und der zweite von 965°C (2 K/min) auf 1024°C (20 K/min). In Tabelle 9 sind die Ergebnisse nochmals zusammengefasst.

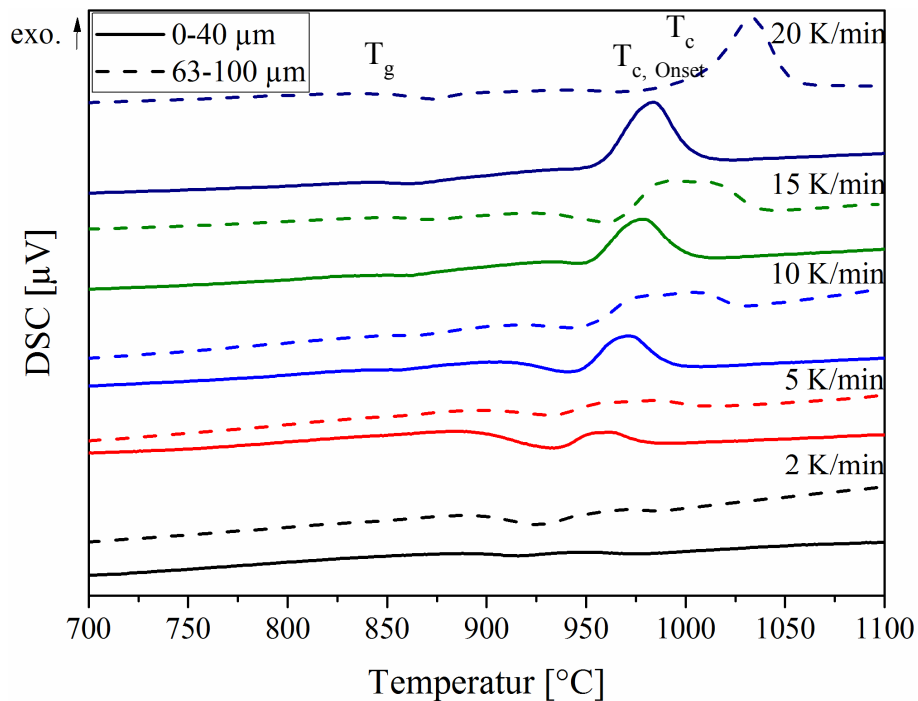


Abbildung 30: DSC-Profil des Glases B1 der Korngrößenfraktionen 0-40 μm und 63-100 μm für verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten ($\beta = 2, 5, 10, 15, 20 \text{ K/min}$).

Tabelle 9: Glasübergangstemperatur (T_g), Onset des Kristallisationspeaks ($T_{c,o}$), sowie Maximum des Kristallisationspeaks (T_c) des Glases B1 für die Korngrößenfraktionen 0-40 μm und 63-100 μm .

β [K/min]	0 - 40 μm			63 - 100 μm			
	T_g	$T_{c,o}$	T_c	T_g	$T_{c,o}$	T_{c1}	T_{c2}
2	-	922	945	-	961	945	965
5	852	939	956	839	941	957	985
10	842	948	970	841	955	976	1009
15	837	950	976	848	968	986	1017
20	845	957	983	847	1008	-	1024
E_a [kJ/mol]	352			420 536			

Um eine Aussage über das Kristallisationsverhalten treffen zu können und zur besseren Vergleichbarkeit der Glaslote untereinander, wurde von allen Gläsern die Aktivierungsenergie zur Kristallisation nach Kissinger bestimmt. Dafür werden DSC-Messungen des Glaspulvers bei verschiedenen Aufheizraten aufgenommen. Aus der Verschiebung des Kristallisationspeaks kann dann graphisch die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Allgemein gilt:

$$\ln\left(\frac{T_c^2}{\beta}\right) = \ln\left(\frac{E_a}{R}\right) - \ln(v) - \left(\frac{E_a}{RT_c}\right) \quad (14)$$

wobei T_c die Kristallisationstemperatur, β die Aufheizrate, E_a die Aktivierungsenergie zur Kristallisation, R die universelle Gaskonstante und v der Frequenzfaktor sind. Abbildung 31 zeigt die Bestimmung der Aktivierungsenergie mittels Kissinger-Plot für das Glas B1. Diese wurde für zwei Korngrößen 0-40 μm und 63-100 μm bestimmt. Da in den DSC-Profilen zwei Kristallisationspeaks für die Kornfraktion 63-100 μm auftraten, wurden auch zwei Aktivierungsenergien bestimmt. Diese liegen für den ersten Peak bei 420 kJ/mol und für den zweiten bei 536 kJ/mol. Das Glaspulver mit einer Korngröße von 0-40 μm hat eine E_a von 352 kJ/mol.

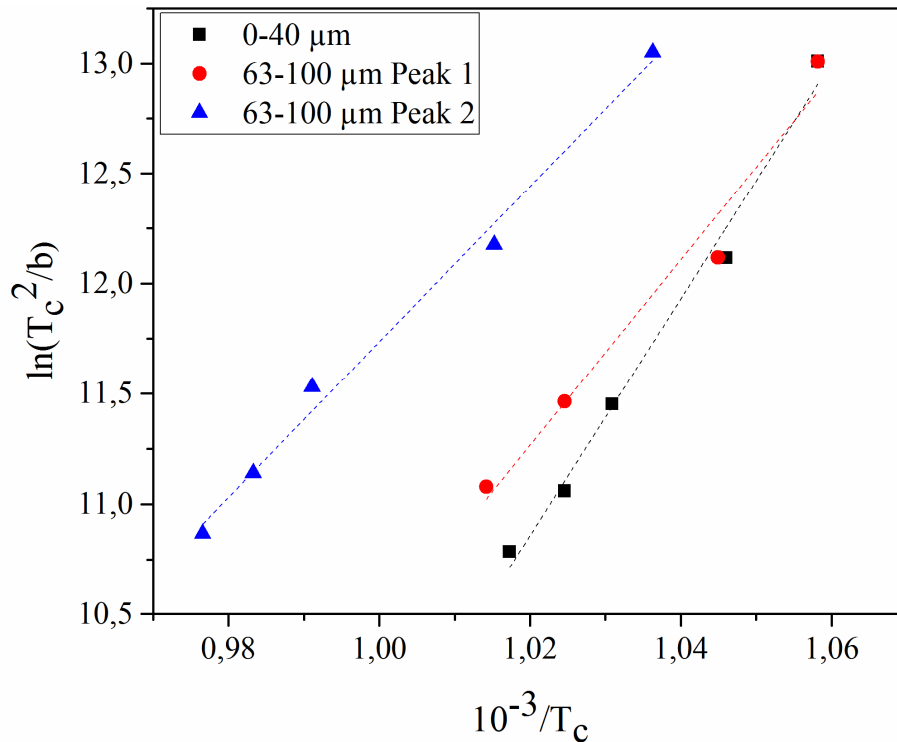


Abbildung 31: Aktivierungsenergie zur Kristallisation (E_a) in Abhängigkeit von der Korngröße (0-40 μm , 63-100 μm).

Neben der Aktivierungsenergie nach Kissinger konnte mit Hilfe der DSC-Messung der Avramikoeffizient von Glas B1 für eine Korngröße von 0-40 μm bestimmt werden (Abbildung 33). Dafür wurde der Kristallisationsgrad x des Glases bei einer bestimmten Temperatur ermittelt. Dabei wird angenommen, dass die Gesamtfläche (A_0) unterhalb des Kristallisationspeaks einem Kristallisationsgrad von 100 % entspricht. Wird die Fläche (A_t) zu einem Zeitpunkt t bestimmt, wenn die Kristallisation noch nicht vollständig abgeschlossen ist, kann über das Verhältnis der Fläche zum Zeitpunkt t (A_t) zur Gesamtfläche (A_0) des exothermen Peaks, der Kristallisationsgrad (x_t) zur jeweiligen Zeit bestimmt werden [99].

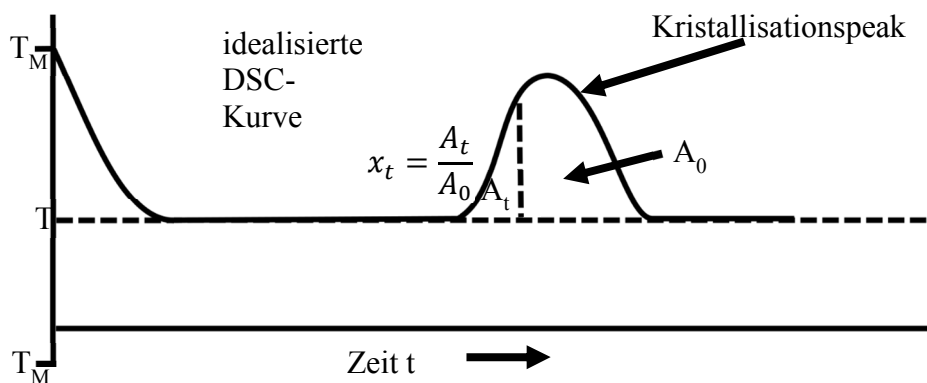


Abbildung 32: Bestimmung des Kristallisationsgrads zur Ermittlung des Avramikoeffizienten [99].

Im Anschluss an die Bestimmung des Kristallisationsgrads kann mit Hilfe der graphischen Darstellung von $\ln(-\ln(1-x))$ über $\ln(\beta)$ der Avramikoeffizient n bestimmt werden. Aus dem Anstieg der gefitteten Geraden ergibt sich n .

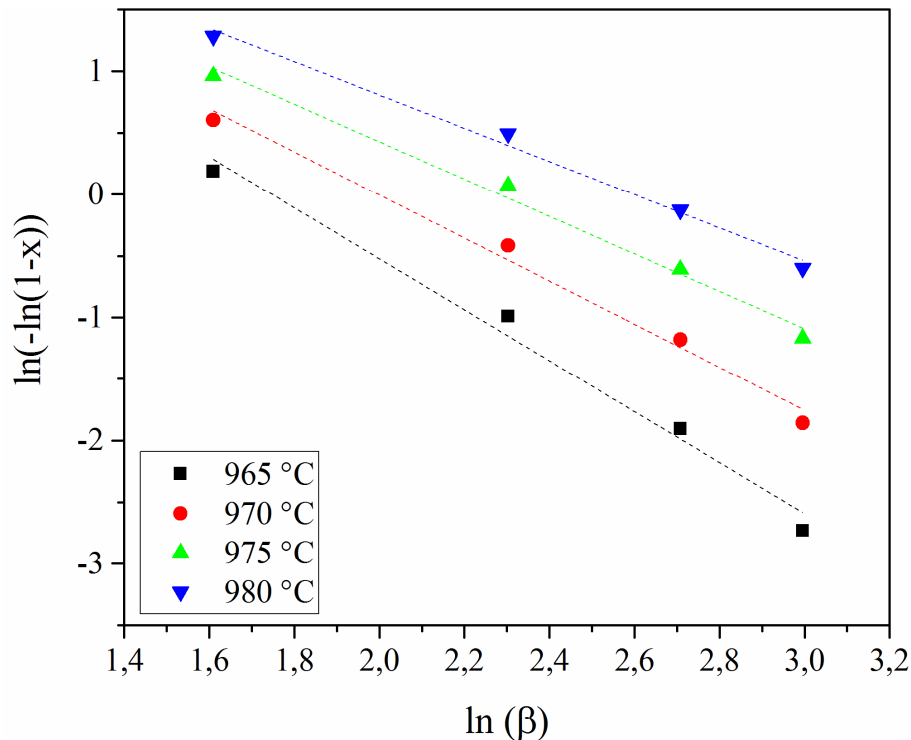


Abbildung 33: Ozawa-Plot zur Bestimmung des Avramikoeffizienten von Glas B1 (Korngröße 0-40 μm).

Die Werte sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Es wurden die Steigungen bei vier verschiedenen Temperaturen ermittelt und daraus der Mittelwert bestimmt. Allgemein bedeutet ein Wert für den Avramikoeffizienten von 1, dass das Glas nur Oberflächenkristallisation zeigt. Ein Wert von 4 bedeutet, dass das Glas ausschließlich Volumenkristallisation aufweist. Bei einem Wert dazwischen liegt eine Mischform aus beiden Kristallisationstypen vor. Für das Glas B1 ergibt sich somit ein Avramikoeffizient von 1,24. Das Glas kristallisiert somit vorwiegend von der Oberfläche.

Tabelle 10: Bestimmung des Avramikoeffizienten Glas B1 für die Korngrößenfraktion 0-40 μm .

Temperatur [°C]	B1 n (Ozawa)
965	1,55
970	1,3
975	1,11
980	0,99
n	1,24

Weiterhin wurde das Kristallisationsverhalten des Glases B1 in Abhängigkeit von der Korngröße untersucht. Dafür wurden DSC-Messungen von verschiedenen Korngrößenfraktionen (0-40 μm , 40-63 μm , 63-100 μm , 100-125 μm , 125-250 μm , 250-315 μm , 315-500 μm) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 dargestellt. Man erkennt, dass die Glasübergangstemperatur bei allen Korngrößenfraktionen in einem ähnlichen Bereich zwischen 836 und 850 $^{\circ}\text{C}$ zu finden ist. Es kann kein Trend festgestellt werden. Anders ist es bei der Kristallisationstemperatur. Der Beginn der Kristallisation verschiebt sich mit steigender Korngröße von 948 $^{\circ}\text{C}$ (0-40 μm) auf 1064 $^{\circ}\text{C}$ (Kompaktprobe). Weiterhin ist bei allen Kornfraktionen eine Schulter bzw. ein zweiter Kristallisationspeak sichtbar. Dieser Effekt ist bei einer Korngröße von 63-100 μm am stärksten ausgeprägt. Daher wurden für alle Messungen zwei Kristallisationspeaks ($T_{c,1}$, $T_{c,2}$) ausgewertet. Beide Peaks verschieben sich mit steigender Korngröße zu höheren Temperaturen. Bei einer Korngröße von 0-40 μm liegt die erste Peaktemperatur bei 960 $^{\circ}\text{C}$ und verschiebt sich zu 1049 $^{\circ}\text{C}$, die zweite Peaktemperatur verschiebt sich von 972 zu 1053 $^{\circ}\text{C}$. Weiterhin verändert sich die Intensität der Kristallisationspeaks. Der erste wird mit steigender Korngröße kleiner und der zweite wird größer. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

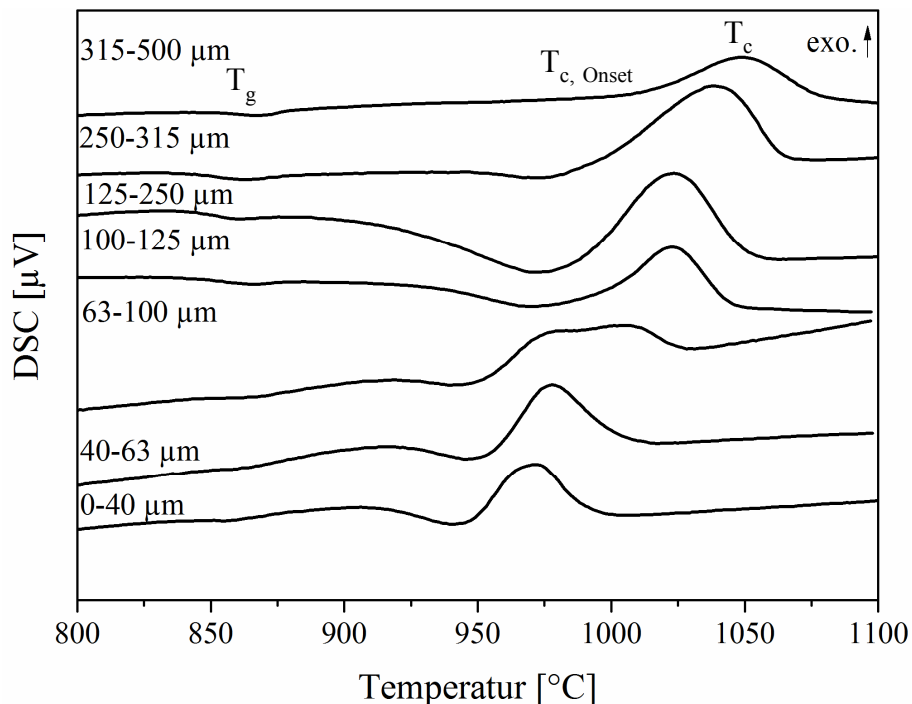


Abbildung 34: DSC-Profil des Glases B1 für verschiedene Korngrößenfraktionen ($\beta = 10 \text{ K/min}$).

Tabelle 11: Glasübergangstemperatur (T_g), Onset des Kristallisationspeaks ($T_{c, o}$), sowie Maximum des Kristallisationspeaks (T_c) für verschiedene Korngrößenfraktionen ($\beta = 10 \text{ K/min}$).

Korngrößenfraktion	T_g [°C]	$T_{c, \text{Onset}}$ [°C]	$T_{c,1}$ [°C]	$T_{c,2}$ [°C]
0-40 μm	842	948	960	972
40-63 μm	849	957	975	987
63-100 μm	841	955	977	1004
100-125 μm	839	996	1005	1024
125-250 μm	836	981	1013	1029
250-315 μm	836	994	1025	1044
315-500 μm	850	1016	1049	1053

In Abbildung 35 ist die Kristallisationstemperatur für beide Peaktemperaturen in Abhängigkeit von der Korngröße dargestellt. Beide Temperaturen verschieben sich mit steigender Korngröße zu höheren Temperaturen.

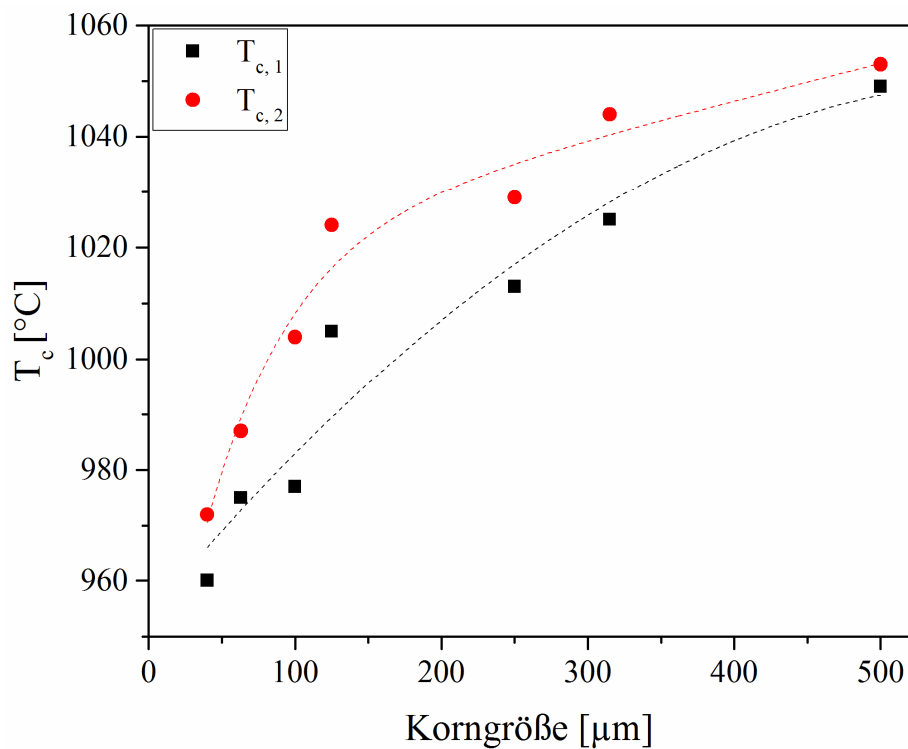


Abbildung 35: Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit von der Korngröße ($\beta = 10 \text{ K/min}$).

4.2.3 EINFLUSS DER KORNGRÖßE AUF DIE THERMISCHE AUSDEHNUNG UND DIE KRISTALLPHASEN

Da der thermische Ausdehnungskoeffizient für Glaslote eine wichtige Größe ist, wurde dieser für das Glas B1 genauer untersucht. Dafür wurde das thermische Ausdehnungsverhalten eines Pulverpresslings des Glaslotes von verschiedenen Korngrößen (0-40 μm , 40-63 μm und 63-100 μm) mittels Dilatometrie untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 36 im Vergleich zu Korund dargestellt. Man erkennt, dass die drei Korngrößen eine gute Übereinstimmung des CTE mit Korund zeigen. Weiterhin sind kaum Unterschiede zwischen den verschiedenen Kornfraktionen zu erkennen.

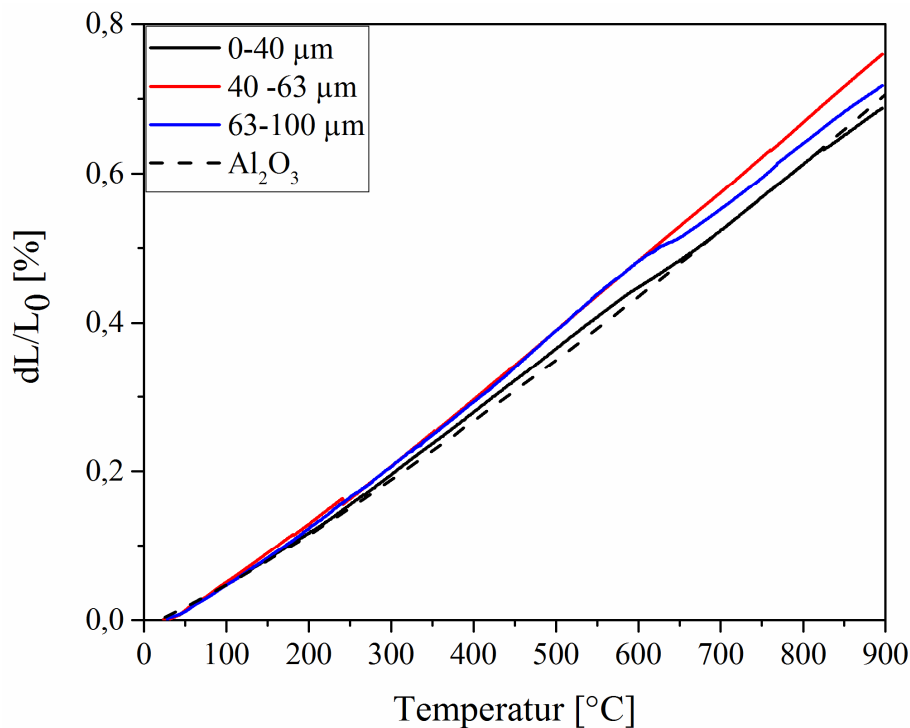


Abbildung 36: Vergleich des thermischen Ausdehnungsverhaltens verschiedener Korngrößenfraktionen des Glases B1 mit Korund.

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse nochmals zusammengefasst. Die Unterschiede der CTEs zwischen den Proben liegen innerhalb des Fehlers der Dilatometrie von $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Korngröße keinen Einfluss auf die thermische Ausdehnung des Glaslotes B1 hat.

Tabelle 12: Thermische Ausdehnung verschiedener gesinterter und kristallisierter Korngrößenfraktionen des Glases B.

Korngröße [μm]	therm. Ausdehnung [10^{-6} K^{-1}]
0-40	8,3
40-63	9,0
63-100	8,8

Abbildung 37 zeigt Röntgendiffraktogramme verschiedener Korngrößenfraktionen des Glases B1. Die Proben wurden zunächst bei 890 °C für 30 Minuten gehalten. Anschließend wurden die Proben bei 940 °C (schwarz) bzw. 990 °C (rot) für 1 Stunde kristallisiert. Dabei wird deutlich, dass bei allen Korngrößenfraktionen die gleichen Phasen entstehen. Als Kristallphasen konnten den Peaks die Phasen $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (JCPDS-Nr.: 01-070-134), Ca_2AlO_4 (JCPDS-Nr.: 00-009-0413), $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ (JCPDS-Nr.: 01-070-0839) und Al_2O_3 (JCPDS-Nr.: 01-075-0782) zugeordnet werden. Die Intensität der Peaks verändert sich mit steigender Korngröße. Weiterhin ist bei der Probe 315-500 μm , welche für eine Stunde bei 940 °C kristallisierte ein amorpher Berg im Bereich von 27-34° zu sehen ist. Die Probe ist folglich nicht vollständig kristallisiert.

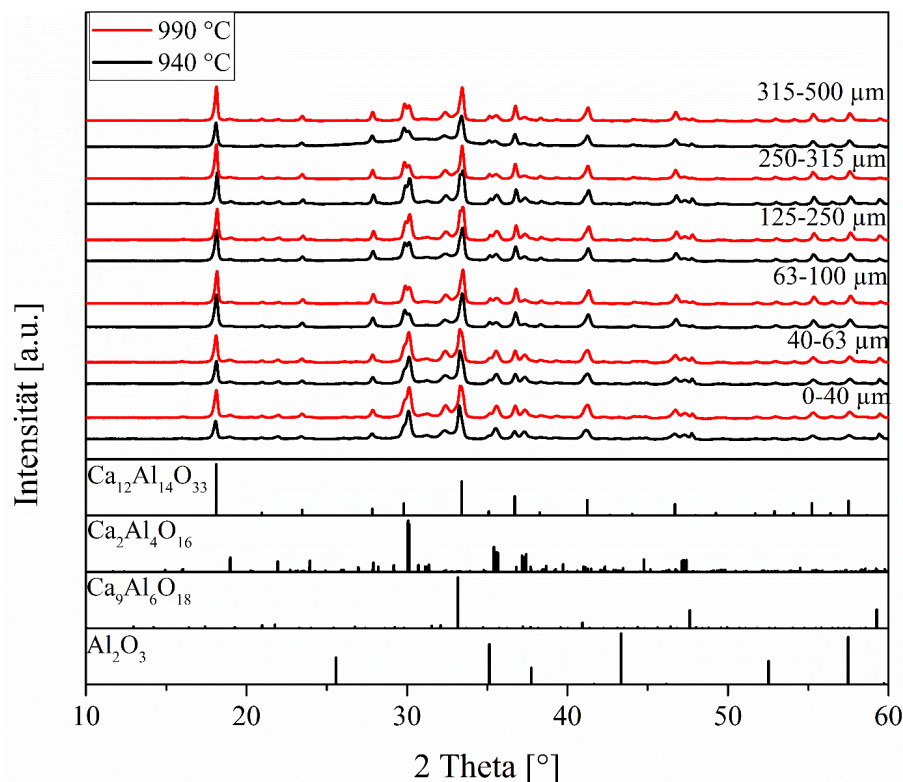


Abbildung 37: Röntgendiffraktogramme verschiedener Korngrößenfraktionen des Glases B1 ($T_s = 890 \text{ °C}$; $T_c = 940 \text{ °C}$ bzw. 990 °C)

4.2.4 EINFLUSS DER KRISTALLISATIONSZEIT UND -TEMPERATUR

Neben der Korngröße wurde der Einfluss der Kristallisationszeit und -temperatur auf das thermische Ausdehnungsverhalten sowie die Bildung der Kristallphasen untersucht. Damit konnte auch eine Aussage über die Langzeitstabilität des Glaslotes B1 getroffen werden. Abbildung 38 zeigt Röntgendiffraktogramme von ofengetemperten Proben, welche zunächst bei 890 °C für eine Stunde gesintert und anschließend 1, 3, bzw. 80 Stunden bei 970 °C kristallisiert wurden. In allen Proben wurden die gleichen Phasen detektiert, Ca₁₂Al₁₄O₃₃, Ca₂AlO₄, Ca₉Al₆O₁₈ und Al₂O₃. Die Peaks bei 33,6°, 47,8° und 59,5° gehören jedoch zu Ca₉Al₆O₁₈ und diese Phase verschwindet bei einer Kristallisationszeit von 80 h. Die Intensität der anderen Peaks verschiebt sich mit steigender Kristallisationszeit.

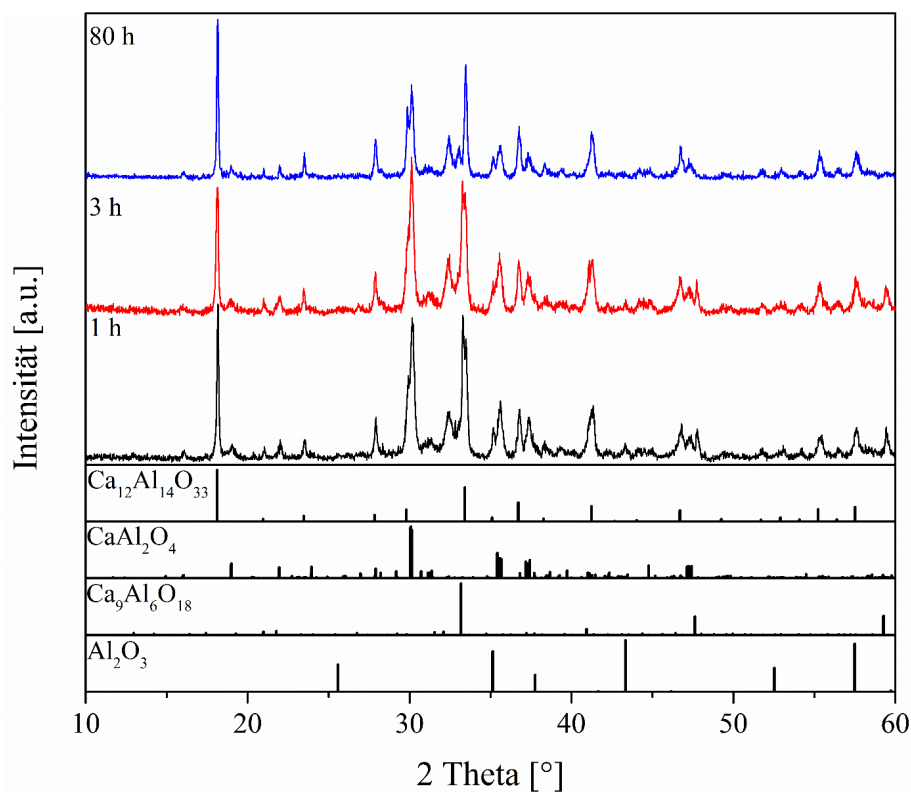


Abbildung 38: Röntgendiffraktogramme des Glases B1 für unterschiedliche Haltezeiten (1 h, 3 h, 80 h).

Die gleichen Proben wurden mittels Dilatometrie untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 zu sehen. Als Vergleich ist das thermische Ausdehnungsverhalten von Korund dargestellt. Die vier Messkurven liegen gut übereinander, d.h. der CTE des kristallisierten Glaslotes B1 passt zum einen sehr gut zum CTE von Korund und zum andern verändert sich das kristallisierte Glaslot bei einer Einsatzzeit von 80 h bei 970 °C kaum.

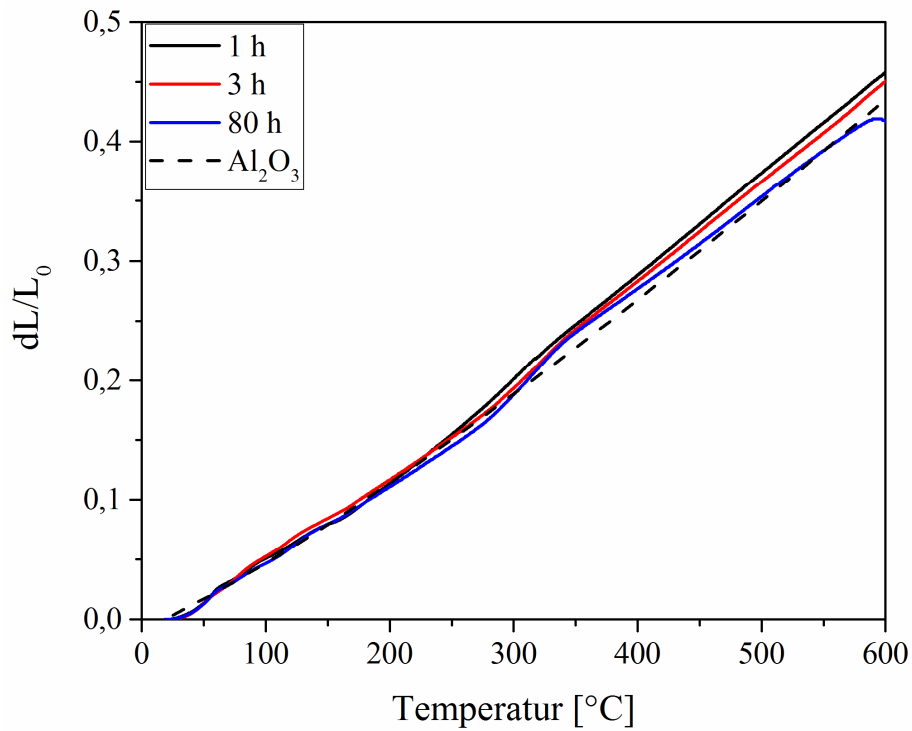


Abbildung 39: Thermisches Ausdehnungsverhalten des kristallisierten Glases B1 in Abhängigkeit von der Haltezeit (Korngröße < 40 μm ; $T_s = 890\text{ }^\circ\text{C}$, $t_s = 2\text{ h}$, $T_c = 990\text{ }^\circ\text{C}$, $t_c = 1, 3, 80\text{ h}$).

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Nach einer Stunde liegt der CTE bei $8,4 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ und sinkt nach 80 Stunden auf $7,7 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das Glaslot stabil ist.

Tabelle 13: CTE des kristallisierten Glases B1 in Abhängigkeit von der Temperzeit (Korngröße < 40 μm ; $T_s = 890\text{ }^\circ\text{C}$, $t_s = 2\text{ h}$, $T_c = 990\text{ }^\circ\text{C}$, $t_c = 1, 3, 80\text{ h}$).

Temperzeit [h]	therm. Ausdehnung [10^{-6} K^{-1}]
1	8,4
3	8,2
80	7,7

4.2.5 LASERFÜGEN

Das Glas B1 eignete sich gut zum Fügen von Korund. Neben dem gut passenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten war das Glas nach dem Laserfügeprozess vollständig kristallisiert und zeigt eine gute Anbindung an Korund. In Abbildung 40 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen gefügter Zweilochkapillarröhrchen dargestellt. Es wurden Versuche mit verschiedenen Kristallisationstemperaturen durchgeführt. Im oberen Bereich der rechten Abbildung ist immer das kristallisierte Glaslot zu sehen und darunter das Zweilochkapillarröhrchen. Man sieht eine gute Verbindung zum Korund. Die Abbildung daneben zeigt eine Vergrößerung aus dem Bereich des Glaslotes. Weiterhin sind drei verschiedene Phasen erkennbar. Zum einen ist eine helle, annähernd runde Phase erkennbar. An den Grenzflächen dieser Phase sind dunkelgraue Bereiche sichtbar und zum anderen ist eine weitere Phase zwischen den Bereichen erkennbar. Der Anteil der hellgrauen Phase scheint mit steigender Kristallisationstemperatur zuzunehmen.

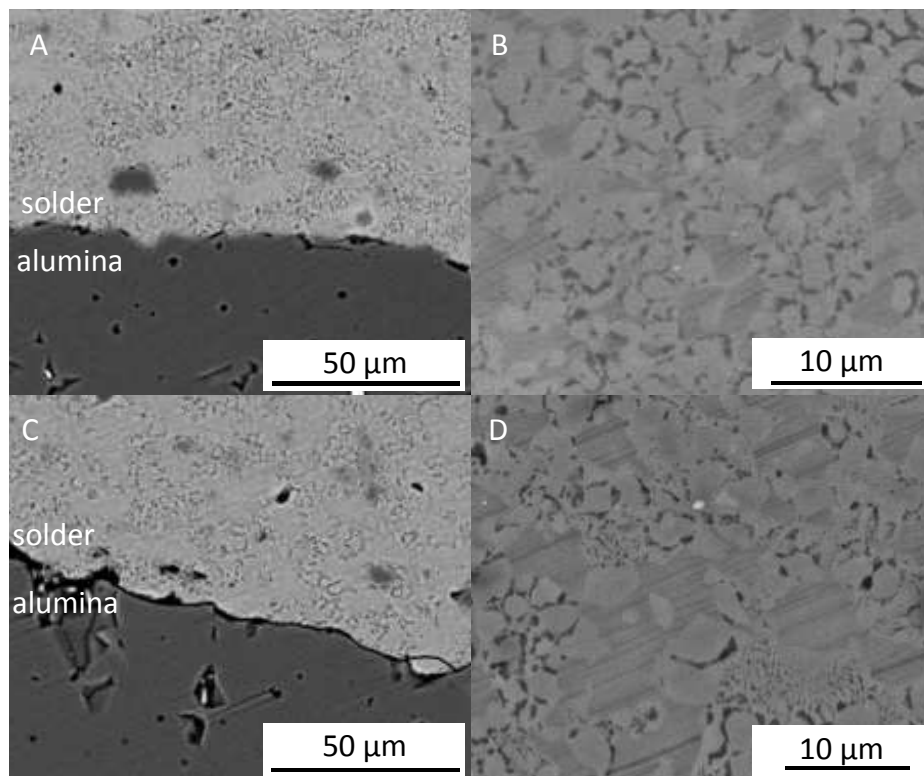


Abbildung 40: Lasergefügtes Zweilochkapillarröhrchen ($T_s = 890\text{ °C}$ für 60 s, $T_c = 940$ bzw. 990 °C für 60 s).

In Abbildung 41 ist das kristallisierte Glaslot B1 ($T_s = 890\text{ °C}$ für 60 s, $T_c = 990\text{ °C}$ für 60 s; Aufheizgeschwindigkeit 100 K/min) nach einer Politur mit Wasser dargestellt. In Abbildung A ist im oberen Bereich das kristallisierte Glaslot erkennbar und darunter das

Zweilochkapillarröhrchen. Die Abbildungen B und C zeigen Vergrößerungen aus dem Bereich des Glaslotes. In A erkennt man die gute Verbindung zwischen dem Glaslot und dem Korundröhrchen. Weiterhin sind hier neben einigen wenigen Poren Vertiefungen sichtbar. In B und C sind diese deutlicher zu erkennen. Diese befinden sich an der Stelle an der in Abbildung 40 die hellgraue Phase zu sehen ist. Werden die Proben nicht mit Wasser, sondern mit Glykol präpariert, treten diese Vertiefungen nicht auf. Beim Polieren mit Wasser wird eine der kristallisierten Phasen angelöst.

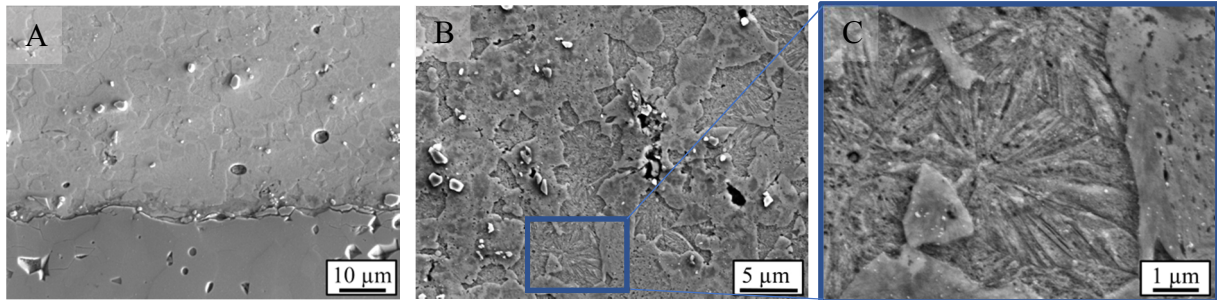


Abbildung 41: kristallisiertes Glaslot B1 ($T_s = 890\text{ °C}$ für 60 s, $T_c = 990\text{ °C}$ für 60 s; Aufheizgeschwindigkeit 100 K/min) nach Politur mit Wasser.

4.2.6 EINFLUSS DER AUFHEIZRATE AUF DIE KRISTALLPHASEN

Neben der Kristallisationszeit und -temperatur sowie der Korngröße wurde der Einfluss der Aufheizrate auf das Verhalten des Glaslotes B1 untersucht. Die Aufheizgeschwindigkeit wurde in einem Bereich von 100 - 1000 K/min untersucht. Dies war notwendig, da für das Fügen von Saphirbauteilen eine niedrigere Aufheizrate von maximal 200 K/min verwendet werden musste, da es sonst zu Rissen im Saphir kam. Dies ist die maximale erlaubte Aufheizgeschwindigkeit, welche vom Hersteller angegeben wird. Weiterhin wurden noch deutlich höhere Aufheizraten von 1000 K/min untersucht. Somit sollte die Prozesszeit zum Fügen von Korundbauteilen deutlich verkürzt werden.

In Abbildung 42 sind Röntgendiffraktogramme des Glases B1 nach dem Laserfügen ($t_{DB} = 450\text{ °C}$, $t_s = 890\text{ °C}$, $t_c = 1000\text{ °C}$) für die Aufheizraten 100 und 1000 K/min für die Kristallisationszeiten 60 s, 90 s und 120 s dargestellt. Darunter sind die theoretischen Peaklagen der zugeordneten Kristallphasen $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ (JCPDS-Nr.: 00-009-0413), $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (JCPDS-Nr.: 01-070-0134), $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ (JCPDS-Nr.: 01-070-0839) und Al_2O_3 (JCPDS-Nr.: 01-075-0782) dargestellt. In allen Proben sind keine amorphen Bestandteile im

Röntgendiffraktogramm zu sehen. Die Intensität der Peaks ist leicht verschieden bei einer Aufheizrate von 100 bzw. 1000 K/min. Der Peak bei $33,42^\circ$ hat bei den Proben mit 100 K/min eine leichte Schulter. Diese ist bei 1000 K/min nicht zu sehen. Sowohl bei 100 als auch bei 1000 K/min nimmt die Intensität des Peaks bei ca. $18,2^\circ$ mit steigender Kristallisationszeit ab.

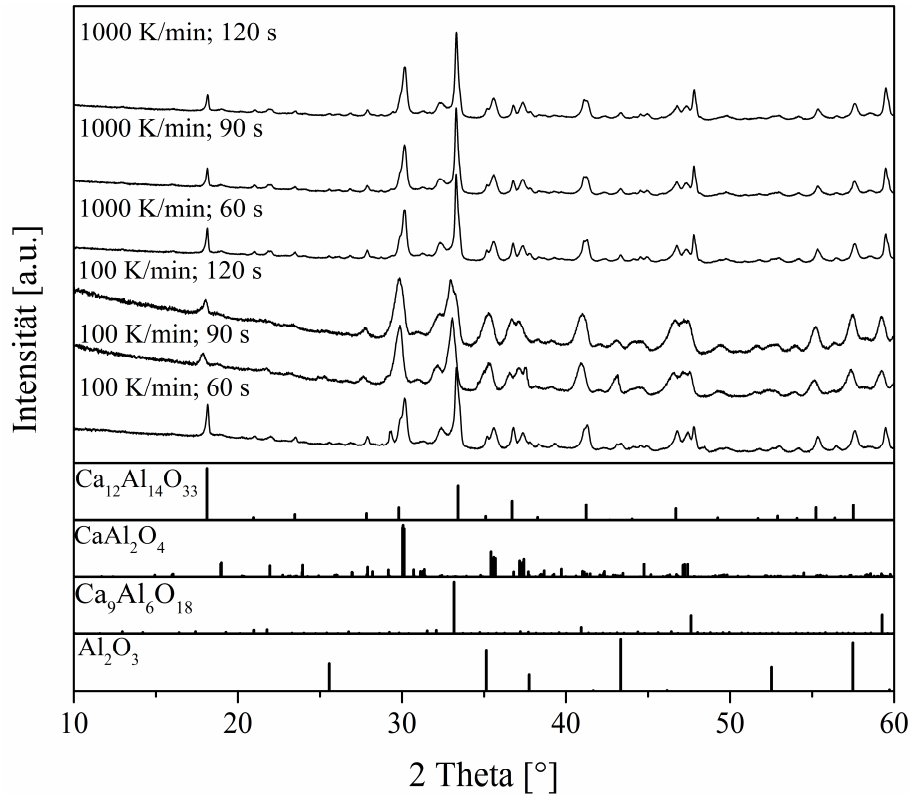


Abbildung 42: Röntgendiffraktogramme des Glas B1 nach dem Laserfügen ($T_{DB} = 450^\circ\text{C}$, $T_S = 890^\circ\text{C}$, $T_C = 1000^\circ\text{C}$).

Zusätzlich zur Bestimmung der Kristallphasen wurde der Fügeverbund mittels Elektronenmikroskopie untersucht. In Abbildung 43 sind Querschliffe der Proben dargestellt, welche mit einer Aufheizrate von 100 bzw. 1000 K/min erhitzt wurden. Die Kristallisationszeit lag zwischen 60 s und 120 s. Im unteren Bereich der Abbildungen ist immer das Korundröhrchen abgebildet. Darüber ist das kristallisierte Glaslot B1 zu sehen. Beim Vergleich der Aufheizraten wird deutlich, dass die Poren in dem mit 1000 K/min erwärmten Proben weniger und kleiner sind, als in den 100 K/min erwärmten Proben. Jedoch zeigen alle Proben eine gute Verbindung zwischen dem Korundröhrchen und dem Glaslot. Die Aufbrüche an der Grenzfläche sind auf die Probenpräparation zurückzuführen. In den Glasloten sind in allen Proben unterschiedliche Phasen zu erkennen, wie dies aus den Röntgendiffraktogrammen zu erwarten war. Man erkennt drei verschiedene Phasen, eine dunkelgraue runde Phase, welche von einer hellgrauen Phase umgeben ist. Zwischen diesen Phasen ist eine weitere Phase

sichtbar. Zur genaueren Untersuchung, welche Phasen den einzelnen zugeordnet werden können, wurden EDXS-Analysen sowie EBSD-Untersuchungen durchgeführt.

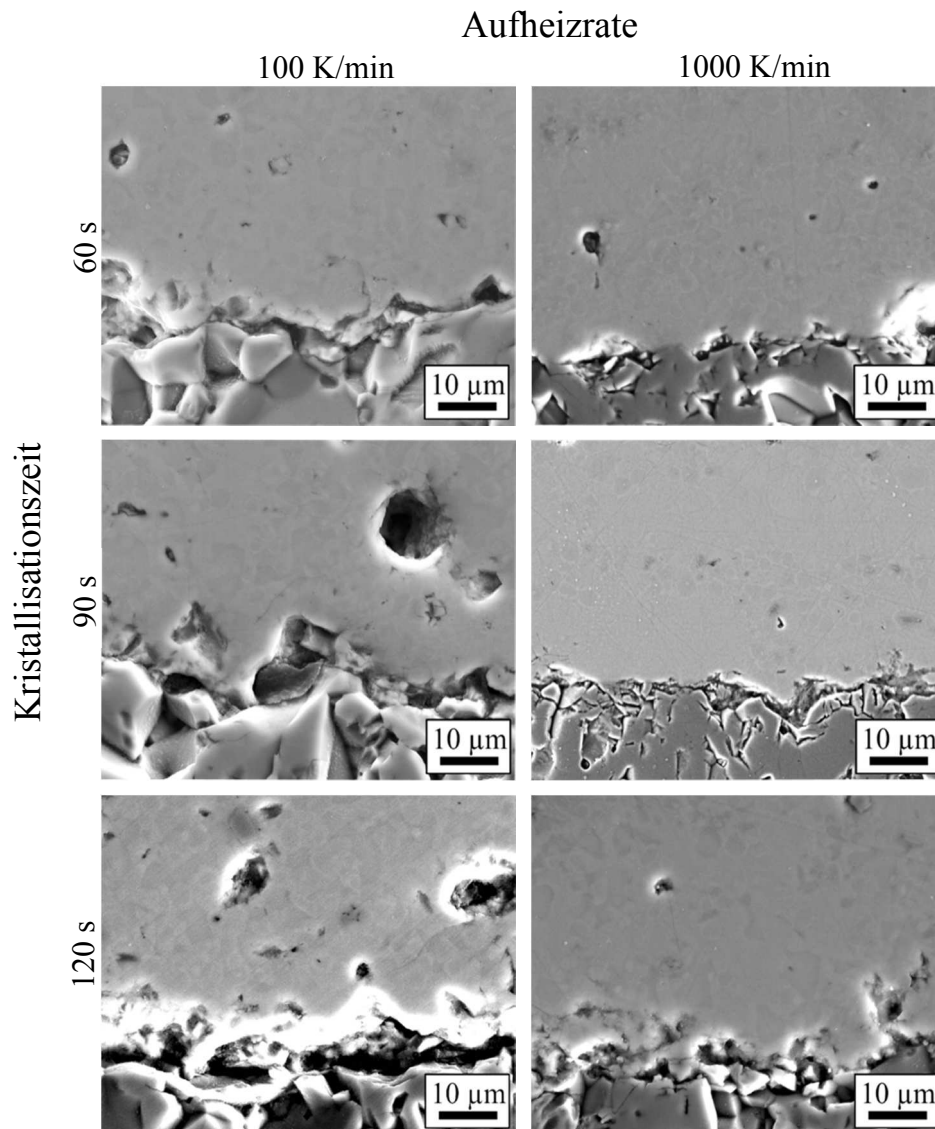


Abbildung 43: REM-Aufnahmen des laserkristallisierten Glaslotes B1 ($T_{DB} = 450\text{ °C}$, $T_S = 890\text{ °C}$ für 60 s, $t_C = 1000\text{ °C}$).

Abbildung 44 und Abbildung 45 zeigen REM-Aufnahmen sowie EDXS-Flächenscans, der Elemente Aluminium (grün), Calcium (gelb), Silicium (rot) und Sauerstoff (blau) für das lasergefügte Glaslot B1. Die Proben wurden mit 100 K/min (Abbildung 44) bzw. 1000 K/min (Abbildung 45) aufgeheizt. Das Sintern des Glaslotes erfolgte bei 890 °C für 60 s und anschließend wurde die Proben bei 1000 °C für 60 s, 90 s bzw. 120 s kristallisiert. In beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass verschiedene Phasen vorliegen. Die Hauptphase zeigt eine runde Struktur und ist mit Aluminium angereichert und mit Calcium abgereichert. An den Grenzflächen dieser Phase befindet sich eine in Calcium angereicherte und Aluminium

abgereichert Phase. Der Anteil der calciumreichen Phase nimmt mit steigender Kristallisationszeit anscheinend zu. Die Strukturgröße sinkt von etwa $3\text{ }\mu\text{m}$ auf $1,5\text{ }\mu\text{m}$ in Abbildung 45. Die Proben in Abbildung 44 zeigen ein ähnliches Verhalten. Die Maps von Silicium und Sauerstoff zeigen eine ebene Verteilung der Elemente im kristallisierten Glaslot. Neben den beiden Phasen wurde einige Al_2O_3 -Partikel im kristallisierten Glaslot gefunden.

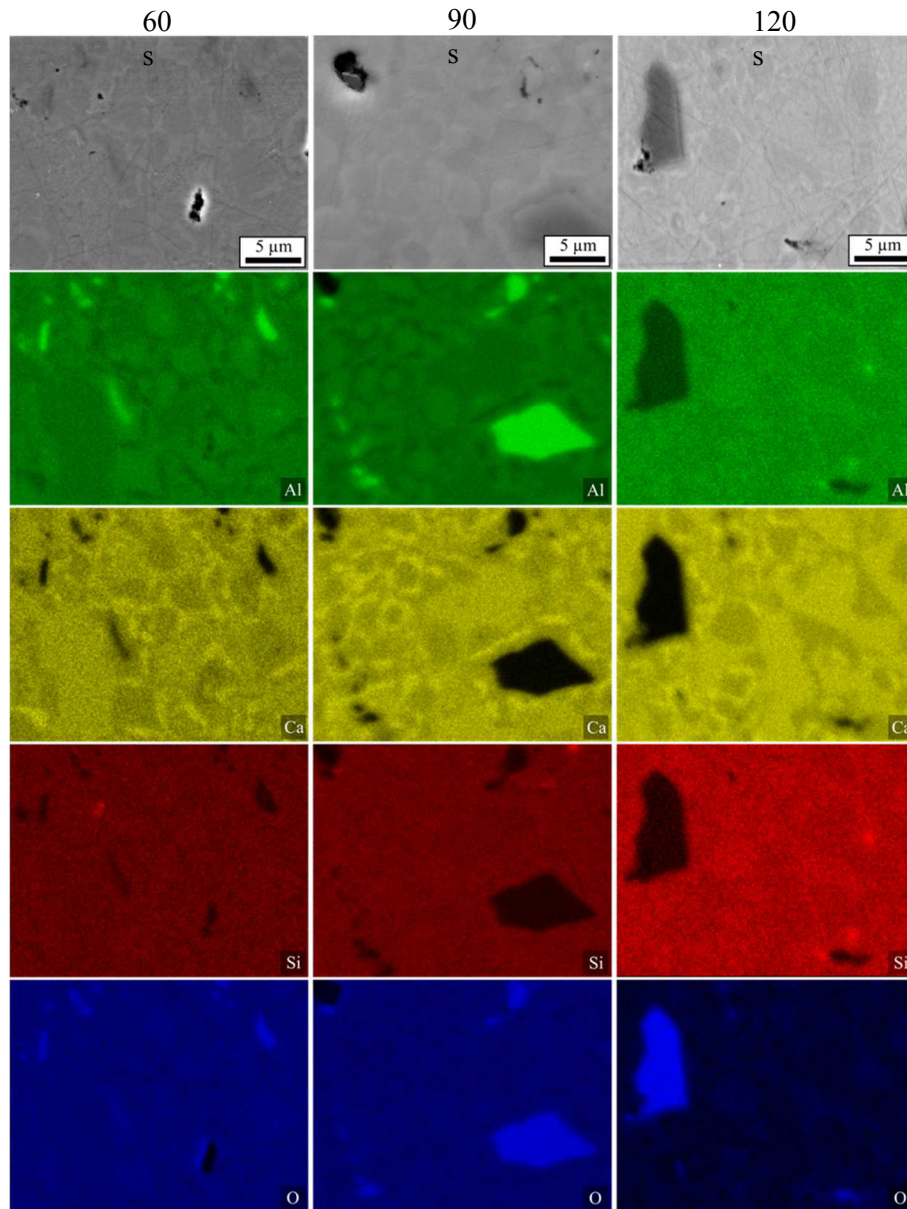


Abbildung 44: REM-Aufnahmen und EDXS-Mappings des laserkristallisierten Glaslotes B1 (Aufheizrate: 100 K/min ; $T_{DB} = 450\text{ }^\circ\text{C}$, $T_S = 890\text{ }^\circ\text{C}$ für 60 s , $T_C = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ für 60 s , 90 s bzw. 120 s).

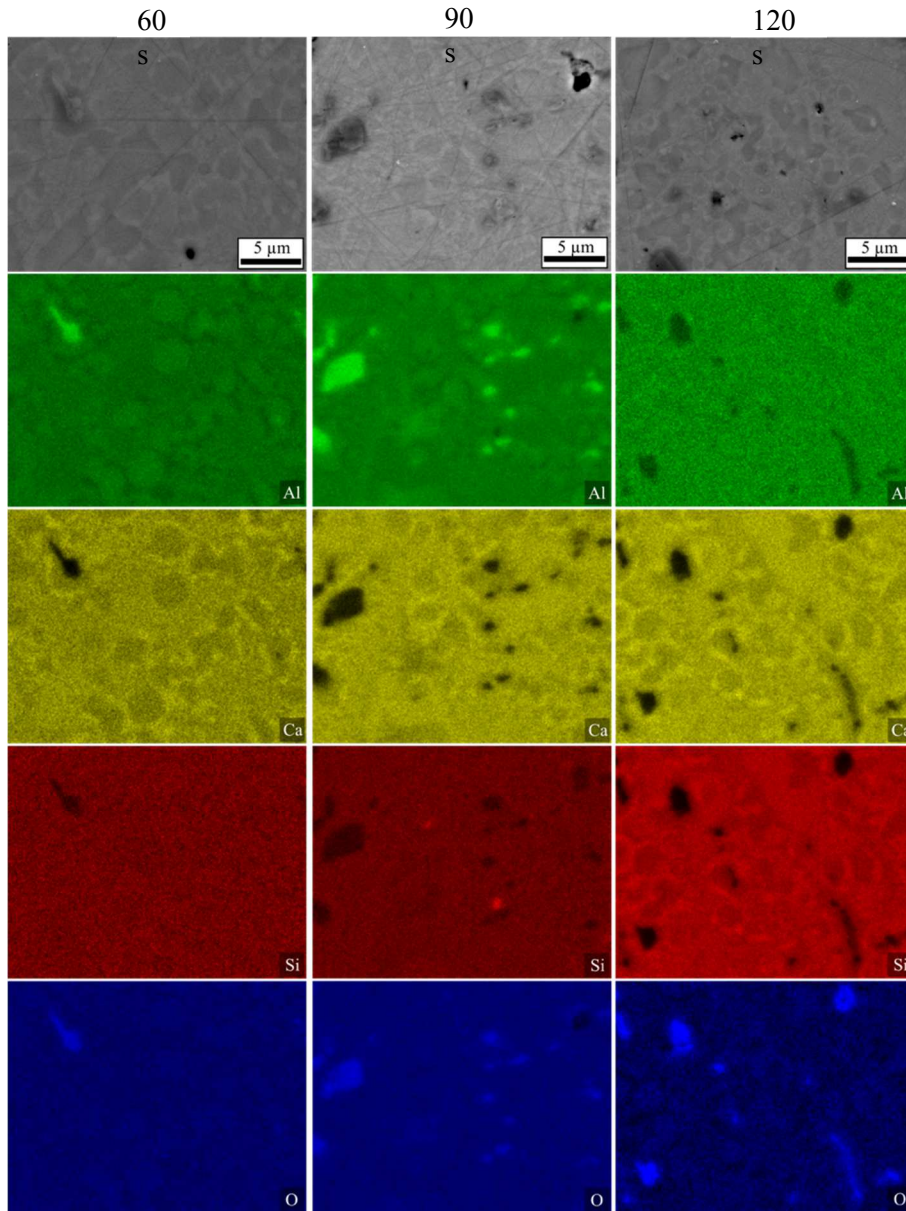


Abbildung 45: REM-Aufnahmen und EDXS-Mappings des laserkristallisierten Glaslotes B1 (Aufheizrate: 100 K/min; $T_{DB} = 450\text{ °C}$, $T_S = 890\text{ °C}$ für 60 s, $t_C = 1000\text{ °C}$ für 60 s, 90 s bzw. 120 s).

Zur genaueren Bestimmung der Kristallphasen wurden EBSD-Untersuchungen durchgeführt. Aufgrund der XRD-, REM- und EDXS-Ergebnissen konnte von vier verschiedenen Phasen ausgegangen werden. Abbildung 46 zeigt das Glaslot B1 nach dem Laserfügen. Die Probe wurde bei 890 °C für 60 s gesintert und anschließend bei 1000 °C für 90 s kristallisiert (Aufheiz-geschwindigkeit: 100 K/min). In Analogie zu den zuvor gezeigten REM-Aufnahmen sind vier verschiedene Phasen erkennbar (weiß, hellgrau, mittelgrau, dunkelgrau). In den XRD-Messungen wurden ebenfalls vier verschiedene Phasen den Peaks zugeordnet wurden. Auf

Grundlage dieser Ergebnisse wurde der Materialkontrast dieser Phasen nach folgender Gleichung ermittelt:

$$\text{Materialkontrast} = \frac{\sum M \cdot z \cdot n}{\sum M \cdot n} \quad (15)$$

wobei M...molare Masse, z...Ordnungszahl und n...Anzahl sind. Anhand dieser Werte lassen sich die Phasen wie folgt zuordnen: hellgrau entspricht der Phase Ca₉Al₆O₁₈, mittelgrau kann der Phase Ca₁₂Al₁₄O₃₃ zugeordnet werden und dunkelgrau entspricht der Phase CaAl₂O₄. Die weiße Phase wird dem Al₂O₃ zugeordnet. Diese steht etwas aus der Oberfläche heraus und daher werden mehr Elektronen von dieser Phase zurückgestreut (Topographiekontrast).

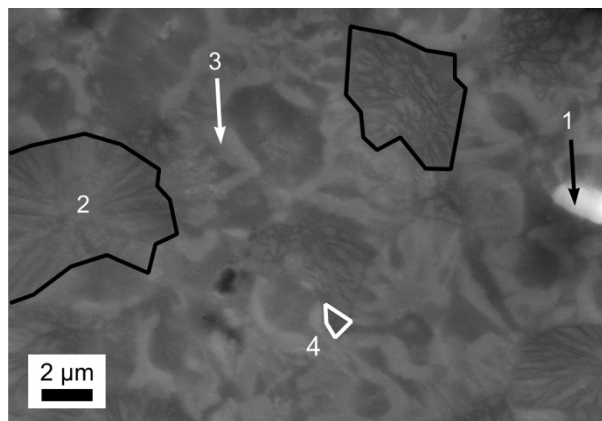


Abbildung 46: REM-Aufnahmen des Glaslotes B1 nach dem Laserfügen bei $T_s = 890 \text{ }^\circ\text{C}$ für 60 s; $T_c = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ für 90 s (Aufheizrate 100 K/min).

Die Ergebnisse der EBSD-Punktmessungen sind in Abbildung 47 gezeigt. Für jede der ermittelten Phasen sind jeweils zwei repräsentative Muster (1: Al₂O₃, 2: Ca₁₂Al₁₄O₃₃, 3: Ca₉Al₆O₁₈, 4: CaAl₂O₄) gezeigt. Die Muster zeigen charakteristische Bandbreiten. In Abbildung 47 (2) sind die Muster sehr kontrastreich. Es sind sehr viele dünne Bänder erkennbar, wodurch auf große Gitterparameter geschlossen werden kann. Weiterhin lassen sich die Muster einer kubischen Kristallgruppe zuordnen. Aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass diese Muster auf die Phase Ca₁₂Al₁₄O₃₃ zurückzuführen sind. In Abbildung 47 (3) sind kontrastarme, aber sehr scharfe Muster sichtbar, welche etwas breiter sind als in 2), wodurch von etwas kleineren Gitterparametern ausgegangen wird. Diese Phase ist ebenfalls kubisch. Da in den REM-Aufnahmen diese Phase dunkler ist, wird davon ausgegangen, dass dies die Phase Ca₉Al₆O₁₈ ist. Die Muster in Abbildung 47 (4) sind relativ unscharf und kontrastarm. Diesen Mustern wird die Phase CaAl₂O₄ zugeordnet. In Tabelle 14 ist eine Übersicht über die einzelnen Phasen dargestellt.

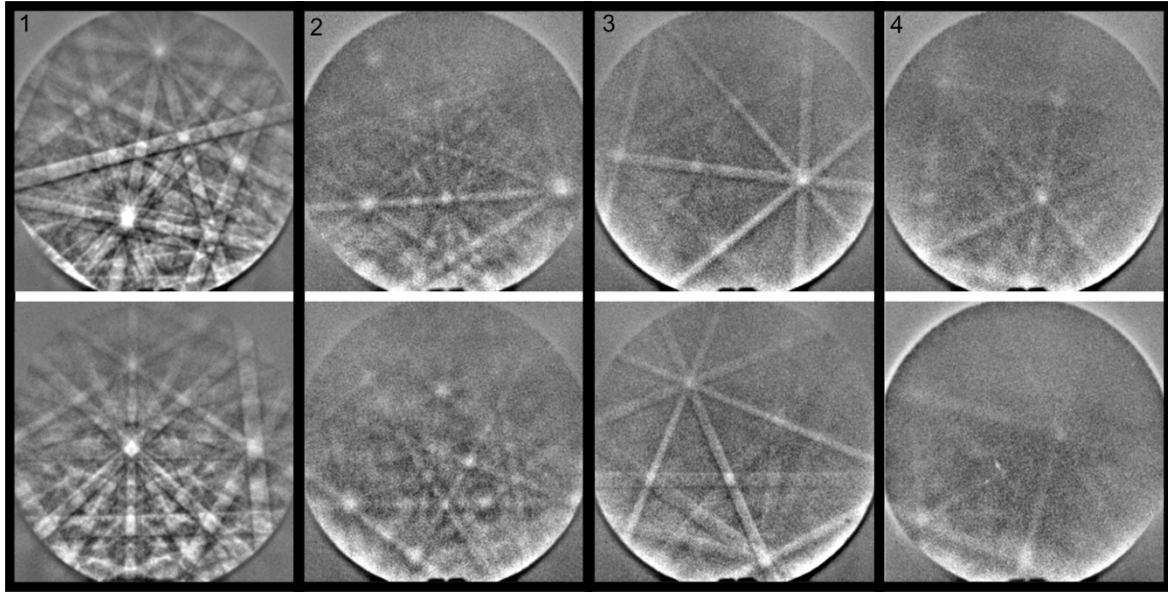


Abbildung 47: EBSD-Muster von Punktmessungen der verschiedenen Phasen aus Abbildung 46; 1) Al₂O₃ 2) Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 3) Ca₉Al₆O₁₈ 4) CaAl₂O₄.

Tabelle 14: Übersicht der Kristallphasen aus den EBSD-Punktmessungen.

Phase	ICSD-Nr.	Kristallstruktur	Raumgruppe	Gitterparameter	Materialkontrast	Farbe
Al ₂ O ₃	9770	hexagonal	167	$a = b = 4,76 \text{ \AA}$ $c = 12,99 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	10,75	weiß
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	6287	kubisch	220	$a = 11,9 \text{ \AA}$	13,52	mittel
Ca ₉ Al ₆ O ₁₈	1847	kubisch	205	$a = 15,2 \text{ \AA}$	14,34	hell
CaAl ₂ O ₄	41661	monoklin	14	$a = 7,95 \text{ \AA}$ $b = 8,62 \text{ \AA}$ $c = 10,25 \text{ \AA}$ $\beta = 93^\circ$	12,75	dunkel

4.3 GLASSYSTEM C (MGO-CAO-AL₂O₃-SiO₂)

4.3.1 THERMISCHE EIGENSCHAFTEN

In Tabelle 15 sind die thermischen Eigenschaften der Gläser C1, C5 und C6 zusammengefasst. Mit diesen drei Gläsern wurden nachfolgend Fügeversuche durchgeführt. Die Bestimmung der thermischen Eigenschaften erfolgte analog zu den Gläsern in den Systemen A und B.

Tabelle 15: Zusammenfassung der thermischen Eigenschaften der Gläser C1, C5 und C6.

	Glas C1	Glas C5	Glas C6
T_g [°C] (DSC)	790	810	796
T_g [°C] (Dilatometrie)	796	812	790
T_d [°C]	845	841	849
T_{c, Onset} [°C]	910	932	921
T_c [°C]	941	946	934
ΔT = T_{c, Onset} - T_g [K]	120	122	138
T_{FS} [°C]	854	859	857
T_{MS} [°C]	910	910	905
α_{100-600 °C} [10⁻⁶ K⁻¹]	8,6	8,3	7,6
ρ [g cm⁻³]	2,908	2,896	2,994

In Abbildung 48 sind die Ergebnisse der DSC-Messungen der Gläser C1, C5 und C6 dargestellt. Die Glasübergangstemperaturen betragen 790, 817 und 797 °C (Heizrate 10 K/min). Bei einer Aufheizrate von 10 K/min betragen die Kristallisationstemperaturen für die Gläser C1, C5 und C6 941, 946 und 934 °C. Die Substitution von 4,7 mol-% Erdalkalien gegen eine äquimolare Al₂O₃-Konzentration führt zu einem leichten Anstieg der Kristallisationstemperatur (941 bis 946 °C), während die weitere Substitution von 5 mol% MgO gegen 5 mol% ZnO zu einer leichten Abnahme (946 bis 934 °C) führt. Weiterhin wurde der Beginn der Kristallisation ermittelt. Dieser verhielt sich entsprechend der Kristallisationstemperaturen. Aus diesen Ergebnissen wurde der Arbeitsbereich (ΔT = T_{c, Onset} - T_g) bestimmt. Während der Änderung der Glaszusammensetzung wurde der Arbeitsbereich von 120 (Glas C1) auf 138 K (Glas C6)

erhöht. Zusätzlich sind T_{FS} und T_{MS} dargestellt, wobei der Sinterbereich für alle Gläser gleich ist.

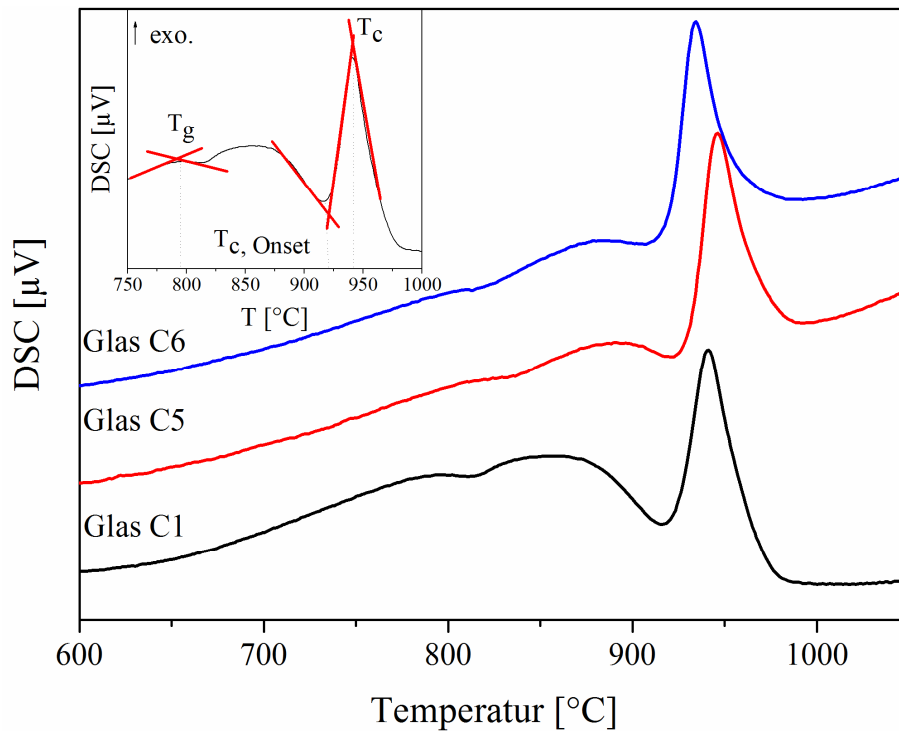


Abbildung 48: DSC-Profile der Gläser C1, C5 und C6 (Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min; Körngröße < 40 μm).

Abbildung 49 zeigt die Ergebnisse der Erhitzungsmikroskopie der Gläser C1, C5 und C6. Damit wird das Sinterverhalten der gepressten Glaspulver untersucht. H und H_0 sind die Höhe einer Projektion der zylindrischen Pulverpresslinge vor Beginn des Sinterns (H_0) und während des Sinterns (H). Für alle Gläser beginnt das Sintern (T_{FS}) bei Temperaturen im Bereich von 854 bis 860 °C. Bei einer Temperatur von 905 °C ist die Verdichtung von Glas C6 abgeschlossen (T_{MS}), während für die Gläser C1 und C5 diese Temperatur etwas höher ist (910 °C) ist. Die gesamte lineare Schwindung im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000 °C beträgt etwa 14 % und ist für alle untersuchten Gläser etwa gleich. Mit Hilfe dieser Ergebnisse wurde später ein auf das Glas angepasstes Temperatur-Zeit-Profil für die Laserfügeversuche erstellt.

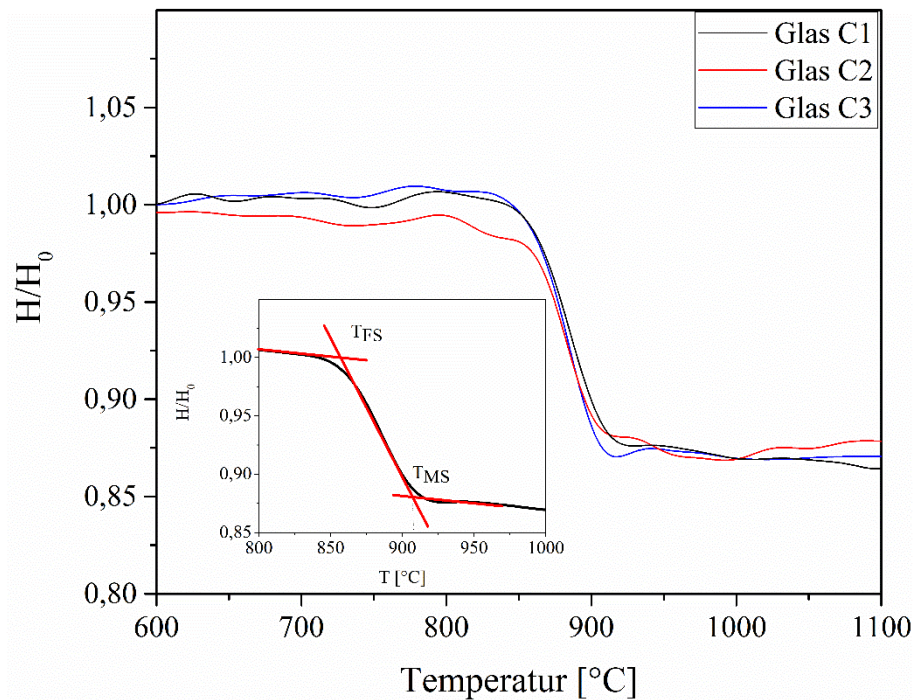


Abbildung 49: HSM-Ergebnisse der Gläser C1, C5, C6 (Korngröße < 40 µm, Aufheizrate: 5 K/min).

In Abbildung 50 ist das thermische Ausdehnungsverhalten der Gläser C1, C5 und C6 dargestellt. Durch die Änderung der Zusammensetzung von Glas C1 zu Glas C6 wurde der CTE von $9,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ im Bereich von 100-800 °C abgesenkt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefasst und mit den Werten von Korund verglichen. Alle Gläser zeigen eine gute Übereinstimmung in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit den Werten von Korund und eignen sich daher als Glaslot zum Fügen von Al₂O₃.

Tabelle 16: Thermische Ausdehnungskoeffizienten der Gläser C1, C5 und C6 im Vergleich mit Korund.

Temperaturbereich [°C]	CTE [10^{-6} K^{-1}]			
	Korund	C1	C5	C6
100-300	7,2	8,5	7,7	7,8
100-600	7,8	9,0	8,2	8,3
100-800	8,2	9,3	8,1	8,6

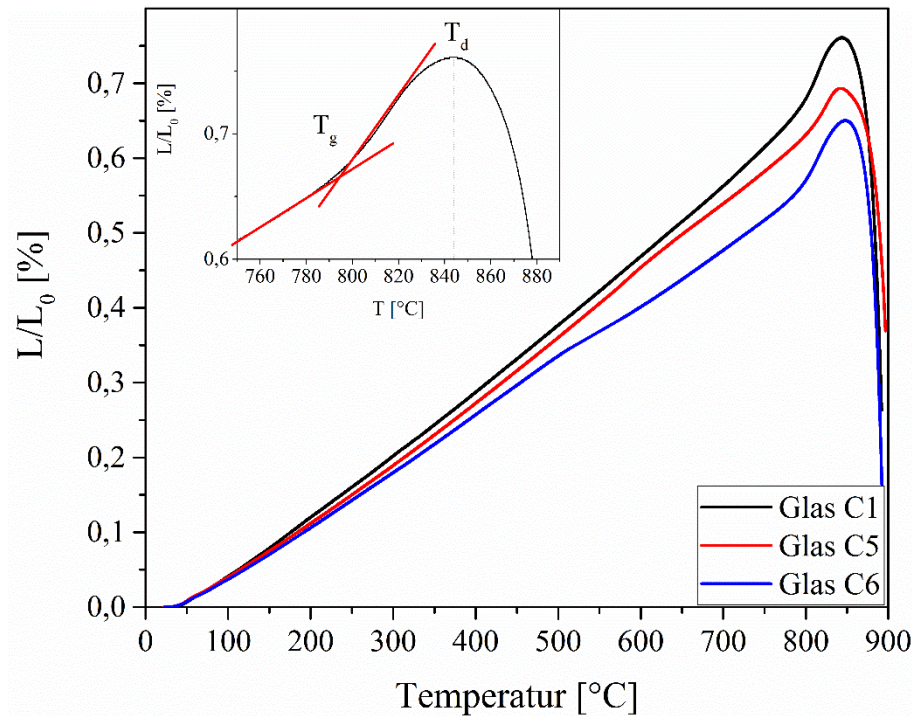


Abbildung 50: Thermisches Ausdehnungsverhalten der Gläser C1, C5 und C6.

Abbildung 51 zeigt das thermische Ausdehnungsverhalten der kristallisierten Glaslote C1, C5 und C6 im Vergleich mit Korund. Die CTEs wurden an Pulverpresslingen mit einer Korngröße von $< 40 \mu\text{m}$ gemessen. Dafür wurden die Presslinge zunächst für 2 h bei 890 °C im Ofen verdichtet und anschließend bei 940, 946 bzw. 935 °C für 4 Stunden kristallisiert (Aufheizrate 10 K/min). In Tabelle 17 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Durch Veränderung der Glaszusammensetzung konnte der thermische Ausdehnungskoeffizient von $9,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (kristallisiertes Glas C1) auf $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (kristallisiertes Glas C6) abgesenkt werden. Die kristallisierten Glaslote C5 und C6 zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem CTE von Korund.

Tabelle 17: Thermische Ausdehnungskoeffizienten der kristallisierten Gläser C1, C5 und C6 im Vergleich mit Korund.

Temperaturbereich [°C]	CTE [10^{-6} K^{-1}]			
	Korund	C1	C5	C6
100-300	7,2	8,5	7,7	7,8
100-600	7,8	9,0	8,2	8,3
100-800	8,2	9,3	8,1	8,6

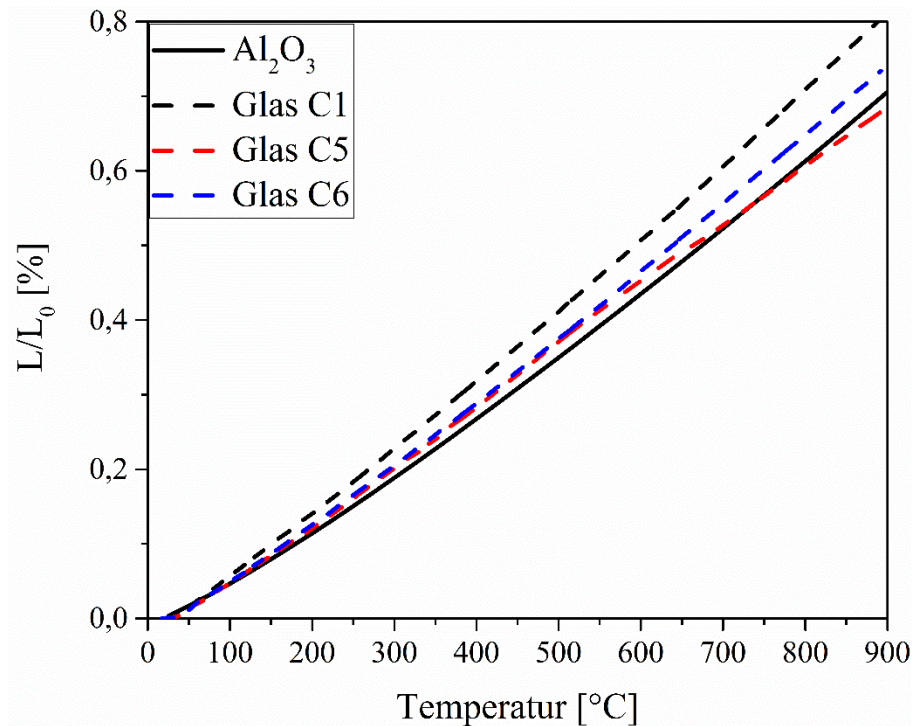


Abbildung 51: Thermisches Ausdehnungsverhalten der kristallisierten Gläser C1, C5 und C6.

4.3.2 KRISTALLISATIONSVERHALTEN

In Abbildung 52 sind die DSC-Untersuchungen bei verschiedenen Aufheizraten der Gläser C1, C5 und C6 dargestellt. Analog zum Glas B wurde von diesen Gläser die Aktivierungsenergie zur Kristallisation nach Kissinger bestimmt. Die Peakintensität nimmt mit steigender Aufheizrate zu und die Peaktemperatur verschiebt sich zu höheren Temperaturen für jedes Glas, wobei die Glasübergangstemperatur konstant bei 793 °C (Glas C1), 812 °C (Glas C5) bzw. 797 °C (Glas C6) bleibt. Die Änderungen liegen innerhalb des Fehlers bei der Bestimmung des T_g aus der DSC.

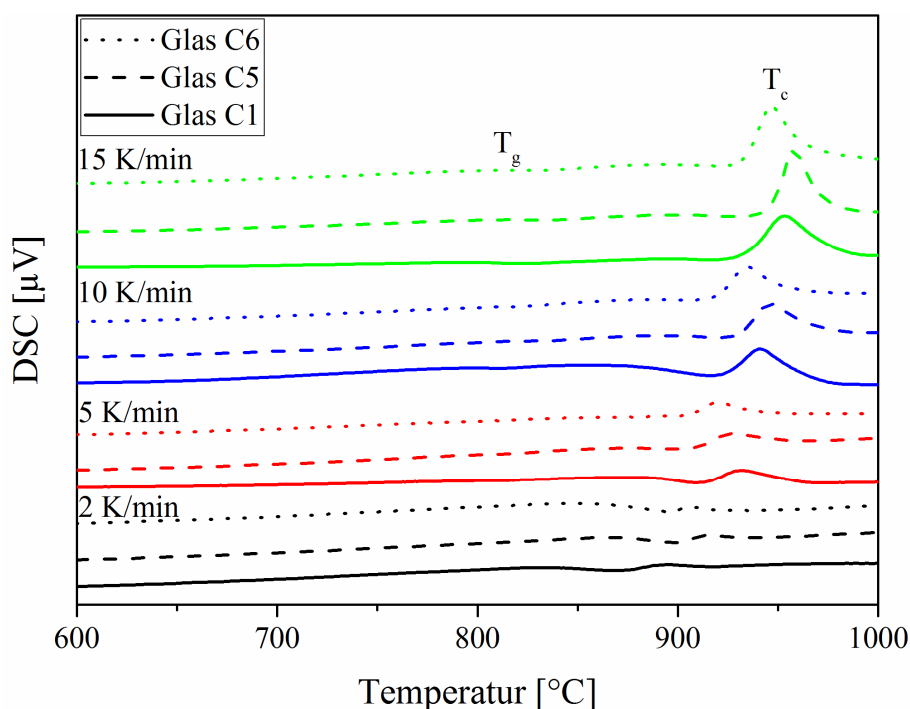


Abbildung 52: DSC-Profil der Gläser C1, C5 und C6 für die Aufheizraten 2 K/min, 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min.

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Bei allen Gläsern bleibt die Glasübergangstemperatur bei steigender Aufheizrate konstant. Der Kristallisationspeak verschiebt sich zu höheren Temperaturen und die Intensität nimmt mit steigender Aufheizgeschwindigkeit zu.

Tabelle 18: Glasübergangstemperatur T_g , Kristallisationstemperatur T_c bei verschiedenen Heizraten und Aktivierungsenergie zur Kristallisation nach Kissinger E_a für das Glassystem C.

Aufheizgeschwindigkeit [K/min]	Glas C1		Glas C5		Glas C6	
	T_g [°C]	T_c [°C]	T_g [°C]	T_c [°C]	T_g [°C]	T_c [°C]
2	-	892	-	914	-	907
5	793	931	812	926	795	919
10	790	941	817	946	797	934
15	799	954	810	958	803	947
E_a [kJ/mol]	211		304		340	

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie zur Kristallisation nach Kissinger erfolgte analog zu Bestimmung im Glassystem B. Vergleicht man die Aktivierungsenergien miteinander, wird deutlich, dass eine Änderung der Zusammensetzung zu einer Erhöhung von 211 kJ/mol auf

340 kJ/mol geführt hat. Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen während des Herstellungsprozesses, bei dem Glaslot C6 auch ohne Abpressen zu einem Glasblock gegossen werden konnte.

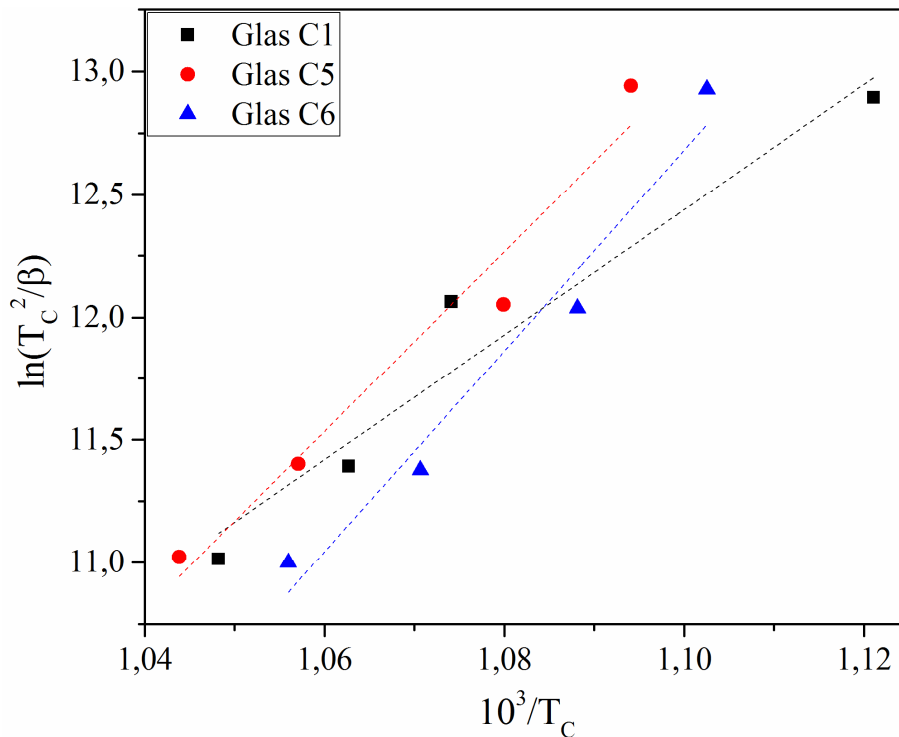


Abbildung 53: Aktivierungsenergie zur Kristallisation (E_a) für die Gläser C1, C5, C6 (Korngröße < 40 μm).

4.3.3 LASERFÜGEN

In diesem Glassystem wurde zunächst mit Fügeversuchen mit dem Glas C1 begonnen. Während der Versuche traten eigene Schwierigkeiten auf, d.h. das kristallisierte Glaslot platzte vom Korund ab. In Abbildung 54 sind Querschliffe von laserfügten Proben dargestellt. Analog zu Glas B1, ist hier im oberen Bereich das Glaslot zu erkennen und im unteren das Kapillarröhrchen. Das Glas wurde für 60 s bei der jeweiligen Kristallisationstemperatur, d.h. bei 940 °C (Glaslot C1), 945 °C (Glaslot C5) bzw. 935 °C (Glaslot C6) kristallisiert. In Abbildung A ist das Glas C1 erkennbar, man sieht große mit einander verbundene Poren, sowie einen Riss zwischen Glaslot und Kapillarröhrchen. Als Grund dafür wurde ein zu schnelles / starkes Kristallisieren des Glases angenommen. Aus diesem Grund wurde die chemische Zusammensetzung des Glases hinsichtlich geringer Kristallisationsgeschwindigkeit angepasst

(Glas C5). Wie in Abbildung B erkennbar ist konnte durch die Anpassung, die Anzahl und Größe der Poren deutlich reduziert werden. Weiterhin ist die Verbindung zwischen Glaslot und Korund verbessert. Um das Sinterverhalten zu verbessern und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten genauer auf Korund abzustimmen, wurde für das Glas C6 MgO teilweise durch ZnO ersetzt. Dies führte zu einer besseren Sinterfähigkeit des Glaspulvers. Weiterhin ist in Abbildung C zu erkennen, dass die Anzahl der Poren deutlich reduziert werden konnte. Durch die Änderung der Zusammensetzung kristallisiert das Glas C6 innerhalb von 60 s bei T_c in Gegensatz zu C1 und C5 nicht vollständig. Dies konnte jedoch durch eine Temperaturerhöhung um 50 K oder durch eine Verlängerung der Kristallisationszeit erreicht werden.

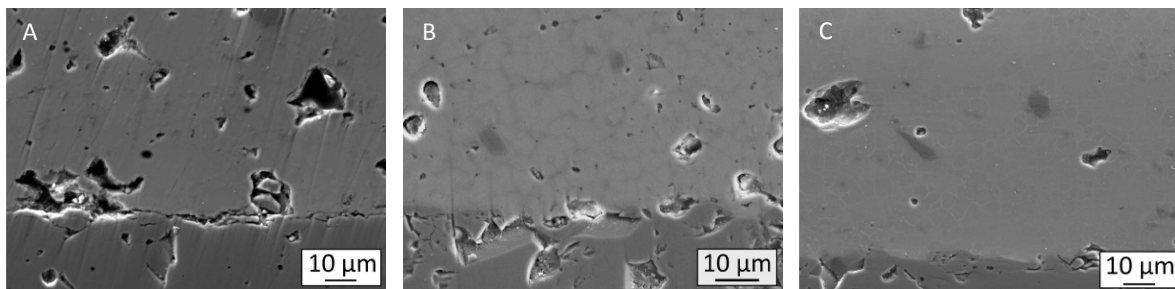


Abbildung 54: REM-Aufnahmen der Glaslote C1, C5 und C6 nach den Laserfügen bei $T_s = 890\text{ °C}$ für 60 s; T_c = Glas C1: 945 °C ; Glas C5: 950 °C ; Glas C6: 935 °C für 60 s.

Parallel zu den elektronenmikroskopischen Untersuchungen des Fügeverbundes wurden Röntgendiffraktogramme der laserkristallisierten Glaslote C1, C5 und C6 aufgenommen (Abbildung 55). Die Gläser wurden bei der Kristallisationstemperatur der jeweiligen Glaszusammensetzung (T_c , siehe Tabelle 15) für 60 s kristallisiert. Der untere Teil des Diagramms zeigt die 2θ -Werte der XRD-Peaks sowie die Peak-Intensitäten der gebildeten Kristallphasen gemäß der JCPDS-Dateien. Den Peaks konnten als Hauptphase Äkermanit $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (JCPDS Nr. 01-087-0047) bzw. Gehlenit, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (JCPDS Nr. 00-035-0755) zugeordnet werden. Diese beiden Phasen sind tetragonal mit der Raumgruppe $P4_21m$ und besitzen ähnliche/gleiche Gitterkonstanten ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: $a = 0.5002\text{ Å}$, $b = c = 7.833\text{ Å}$, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: $a = 5.0662\text{ Å}$, $b = c = 7.6895\text{ Å}$). Beide Phasen bilden im gesamten Konzentrationsbereich feste Lösungen. Diese Strukturen werden häufig als "Melilit-Familie" bezeichnet. Des Weiteren ist es möglich, dass MgO gegen ZnO (Hardystonit $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$) substituiert wird [100-102]. Aufgrund ihrer Ähnlichkeit lassen sich die beiden Phasen mittels XRD mit den verwendeten Proben (Kompaktproben) nicht voneinander trennen. Die Diffraktogramme der jeweiligen kristallisierten Gläser C1 bis C6 weisen ähnliche Linien auf, die jedoch mit unterschiedlichen Intensitäten auftreten. Für das kristallisierte Glas C6 wird ein

Glasberg im 2 θ -Bereich von 25 bis 35° beobachtet. Die Muster der Gläser C1 und C5 geben keinen Hinweis auf das Auftreten größerer Mengen einer amorphen Phase.

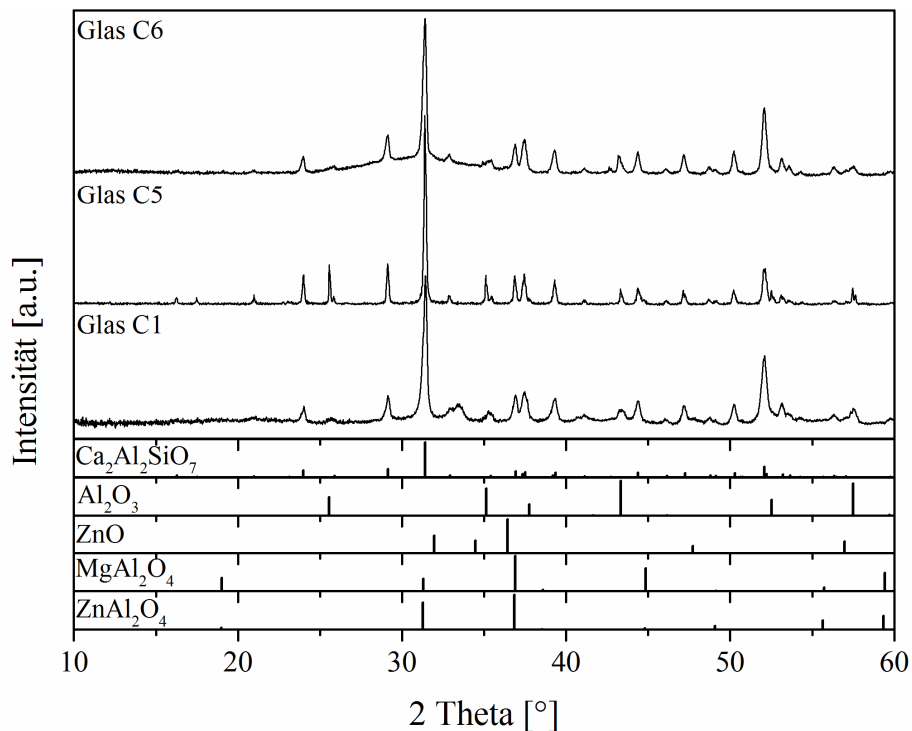


Abbildung 55: Röntgendiffraktogramme der laserkristallisierten Glaslote C1, C5 und C6 ($T_s = 890\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 60 s; $T_c = T_c$ des jeweiligen Glaslotes für 60 s).

Zur genaueren Bestimmung der entstanden kristallinen Phasen wurden EDXS-Mappings aufgenommen. Aus den XRD-Ergebnissen ist bekannt, dass die Phasen Ca₂Al₂SiO₇ bzw. Ca₂MgSi₂O₇ und Al₂O₃ kristallisieren. Da die Phasen Ca₂Al₂SiO₇ und Ca₂MgSi₂O₇ mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie nicht unterscheidbar sind, sollte mit Hilfe der Zusammensetzung herausgefunden werden, welche Phase vorliegt. In Abbildung 56 sind die laserkristallisierten Gläser C1, C5 und C6 dargestellt. Die Gläser wurden zunächst bei 890 °C für 60 s gesintert und anschließend erfolgte die Kristallisation der Gläser für 60 s bei T_c des jeweiligen Glases. Die Gläser C5 und C6 zeigen runde Strukturen, welche mit Calcium angereicht sind. Um diese Strukturen sind Anreicherungen von Magnesium und Zink (für das Glas C6) zu finden. Silicium und Aluminium sind gleichmäßig verteilt. Die kristallisierte Phase ist wahrscheinlich ein Mischkristall aus beiden Phasen, welche in Richtung Ca₂Al₂SiO₇ verschoben ist.

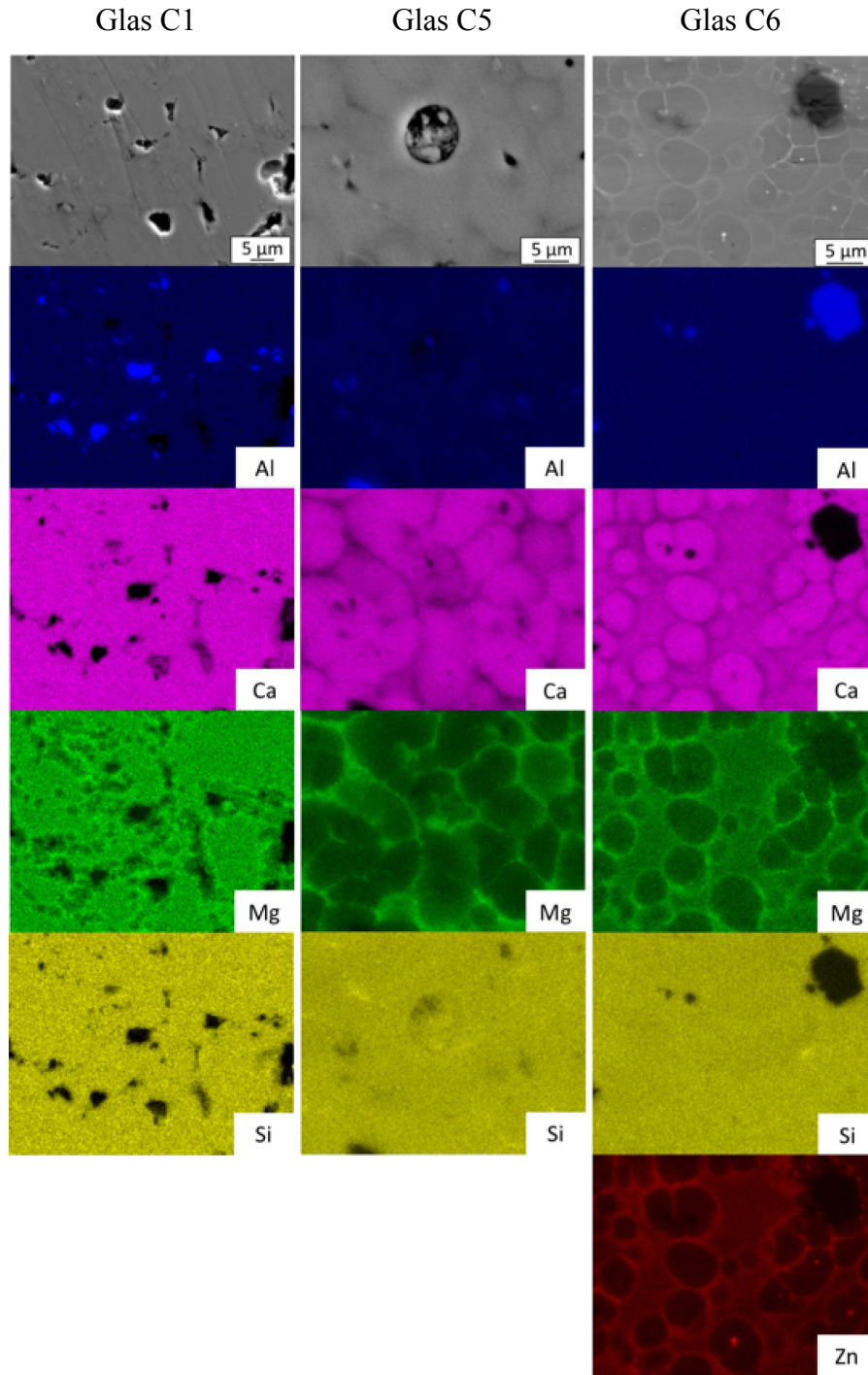


Abbildung 56: REM-Aufnahmen und EDXS-Mappings der laserkristallisierten Glaslote C1, C5 und C6 ($T_s = 890\text{ °C}$ für 60 s; $T_c = 940\text{ °C}$ (C1), 945 °C (C5) bzw. 935 °C (C6) für 60 s).

4.3.4 EINFLUSS DER KRISTALLISATIONSZEIT UND -TEMPERATUR

Abbildung 57 zeigt REM-Aufnahmen von Proben, die bei 935, 985 und 1135 °C 60 s lang kristallisiert wurden. Die bei 935 °C kristallisierte Probe zeigt eine kristalline Struktur mit

Größen von etwa 4 bis 7 μm . An den Korngrenzen ist eine hellere Phase zu erkennen. In vergleichsweise großen Regionen können keine Strukturen erkannt werden.

In der bei 985 °C kristallisierten Probe sind die kristallinen Strukturen etwas größer und die hell erscheinenden Strukturen dazwischen erscheinen stärker ausgeprägt. Die Probe ist vollständig kristallisiert. Größere amorphe Bereiche werden nicht beobachtet. Eine ähnliche Mikrostruktur zeigt die bei 1135°C kristallisierte Probe. Die Strukturen sind etwas größer.

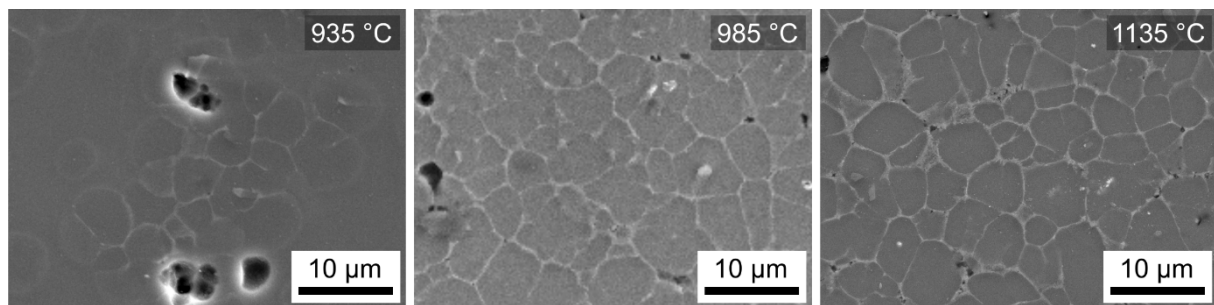


Abbildung 57: REM-Aufnahmen von Querschliffen des lasergefügten Glases C6, welche bei $T_c = 935, 985$ und 1135 °C für 60 s kristallisiert wurden.

Abbildung 58 zeigt Diffraktogramme von Kompaktproben, die bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Zeiten kristallisiert wurden. Der untere Teil des Diagramms zeigt die 2θ -Werte der XRD-Peaks sowie die theoretischen Peak-Intensitäten der reinen Phasen, gemäß den JCPDS-Dateien. Alle Proben wurden in einer zweistufigen Wärmebehandlung, wie im experimentellen Abschnitt beschrieben, hergestellt. Sie wurden im ersten Schritt bei einer Temperatur von 890 °C für 60 s gesintert. Im zweiten Schritt wurde das Glas bei Temperaturen von 935 bzw. 985 oder 1135 °C für verschiedene Zeiten (15, 30 und 60 s) kristallisiert. In der Probe, welche 30 s bei 935 °C kristallisiert wurde, konnte als einzige Kristallphase Korund nachgewiesen werden. In allen anderen Proben wurden Gehlenit, Ca₂Al₂SiO₇ (JCPDS Nr. 00-035-0755) oder Äkermanit, Ca₂MgSi₂O₇ (JCPDS Nr. 01-087-0047) als Hauptphase nachgewiesen bzw. ein Mischkristall aus beiden Phasen (AGSS). Zusätzlich konnten einige Peaks mit geringerer Intensität neben Al₂O₃ (JCPDS Nr. 01-071-1123) auch ZnO (JCPDS Nr. 01-075-1526) und ZnAl₂O₄ (JCPDS Nr. 01-0741136) bzw. Spinell MgAl₂O₄ (JCPDS Nr. 01-073-6120) zugeordnet werden. Die Phasen MgAl₂O₄ und ZnAl₂O₄ bilden ebenfalls eine feste Lösung (SGSS) und können mit XRD nicht unterschieden werden. Die XRD-Pattern der Proben, die bei 935 °C kristallisiert wurden, sieht etwas anders aus als die der Proben, die bei 985 und 1135 °C kristallisiert wurden. In beiden Diffraktogrammen ist ein glasiger Buckel im 2θ -Bereich von 25 bis 35° sichtbar. Die Diffraktogramme der bei höherer Temperatur kristallisierten Proben geben keinen Hinweis auf das Auftreten größerer Mengen einer

amorphen Phase. In der bei $T = 935^\circ\text{C}$ für 30 s kristallisierten Probe wurden die Phasen ZnAl_2O_4 oder MgAl_2O_4 nicht nachgewiesen.

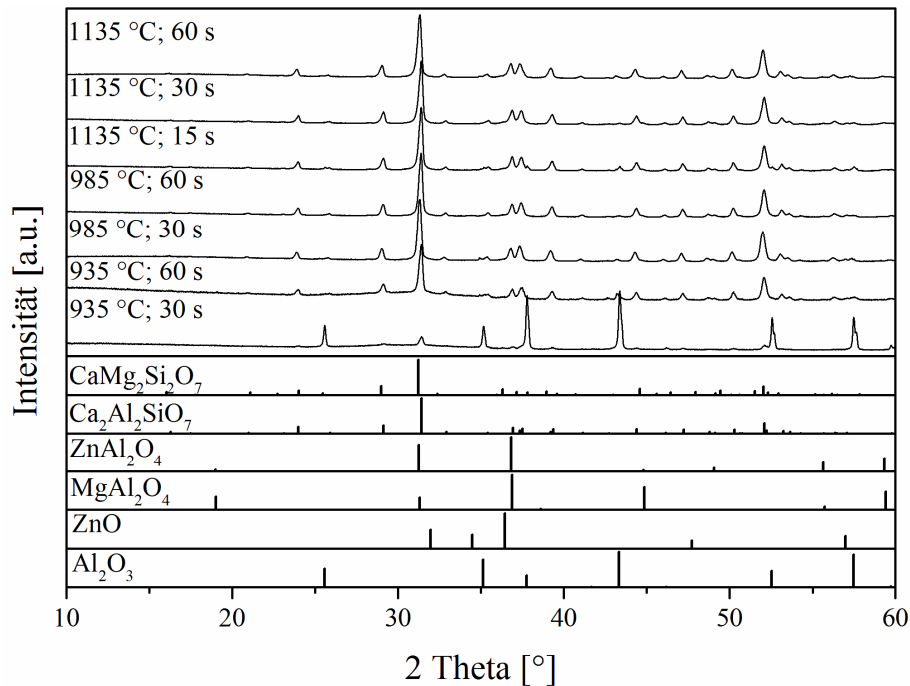


Abbildung 58: Röntgendiffraktogramme des Glases C6 nach dem Laserfügen ($\beta = 500\text{ K/min}$).

Abbildung 59 zeigt EDXS-Messungen des lasergefügten Glaslotes C6, welches 60 s bei 890°C gesintert und anschließend 60 s bei 985°C kristallisiert wurde. Im unteren Bereich sind die Korundröhrchen zu sehen, während der obere Bereich das kristallisierte Glaslot darstellt. Ein chemischer Gradient nahe der Grenzfläche kann nicht beobachtet werden. Die Körner sind mit Calcium angereichert aber an Magnesium und Zink abgereichert. Die Silicium-Konzentration in den Körnern und an den Korngrenzen scheint homogen zu sein. Aluminium ist in einigen vergleichsweise kleinen Bereichen angereichert, die an Silicium abgereichert sind. Gleichzeitig existieren auch einige winzige Regionen, die nur mit Si angereichert sind. Ein Teil von ihnen erscheint an Löchern, Poren oder vorstehenden Strukturen (z.B. Korund) und können als Polierartefakte erklärt werden. Die Verteilungen von Zink und Magnesium verlaufen annähernd parallel. Es existieren jedoch einige winzige Bereiche, die mit Zink angereichert sind, jedoch nicht an Magnesium angereichert und an Calcium abgereichert sind. Für eine weitere Zuordnung dieser Regionen zu bestimmten Phasen wurden EBSD-Untersuchungen durchgeführt.

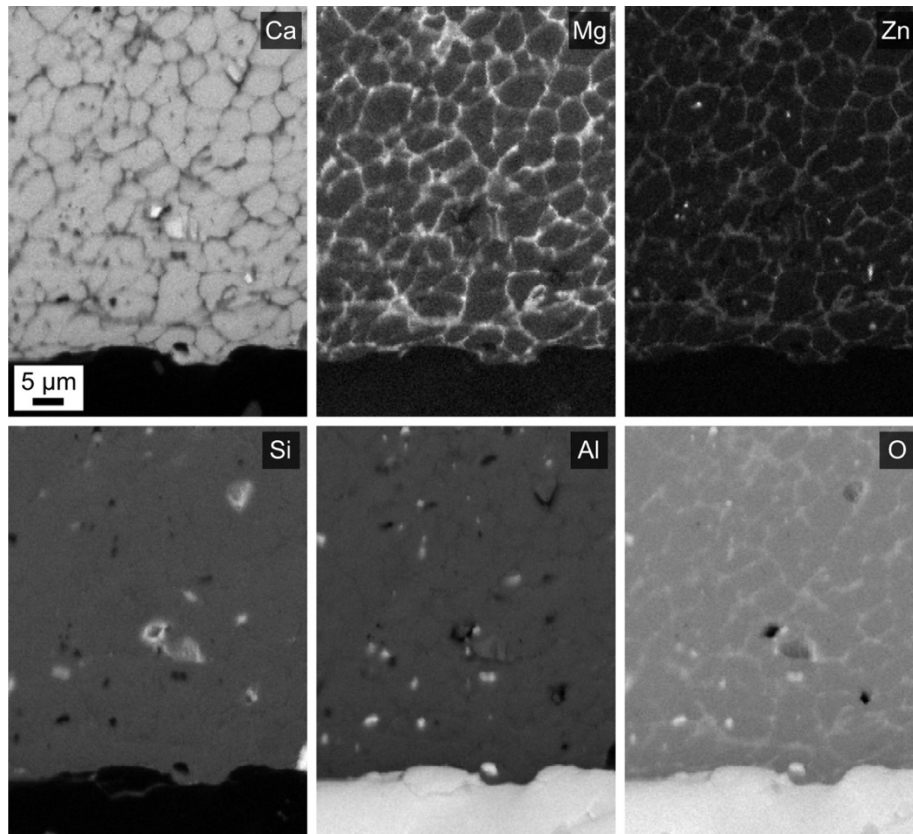


Abbildung 59: Elementverteilung des laser-kristallisierten Glases C6 zur Al_2O_3 -Substrat Grenzfläche (gesintert bei $T_s = 890^\circ\text{C}$ für $t_s = 60\text{ s}$ und anschließend kristallisiert bei $T_c = 985^\circ\text{C}$ für $t_c = 60\text{ s}$).

Abbildung 60 (a) zeigt eine EBSD-Phasenverteilung des gleichen Bereiches wie in Abbildung 60. Die Kikuchi-Muster (nicht gezeigt) des unteren Bereichs wurden zuverlässig dem Korund zugeordnet (grün). Die Muster des oberen Bereichs konnten hauptsächlich den Phasen Åkermanit, Gehlenit bzw. ihren festen Lösungen (AGSS) zugeordnet werden (blau). Die chemische Zusammensetzung mit konstanten Ca-, Mg- und Al-Konzentrationen innerhalb der Körner zeigt, dass Åkermanit und Gehlenit nicht als reine Phasen sondern als feste Lösung auftreten. Infolgedessen sind alle diese Muster als AGSS indiziert. Die einzelnen Körner haben eine eindeutige Orientierung und sind daher einkristallin. Es werden kleine Einschlüsse von Korund beobachtet, entsprechend den Bereichen, die an Al angereichert und an Si abgereichert sind. Darüber hinaus werden an den Korngrenzen Muster beobachtet, welche die Spinellstruktur zeigen. Aufgrund der entsprechenden Anreicherung von Zn und Mg in diesen Bereichen werden die Muster dem Spinell / Gahnit-Mischkristall (SGSS) zugeschrieben. Abbildung 60 b) zeigt eine inverse Polfigur (IPF)-Map des AGSS, die einer IQ-Karte überlagert ist. Die Farben der Datenpunkte werden den Kristallrichtungen zugeordnet, die in der Legende

der IPF dargestellt sind. Eine bevorzugte Orientierung kann für keine dieser Phasen beobachtet werden. Ein chemischer Gradient nahe der Grenzfläche kann nicht beobachtet werden.

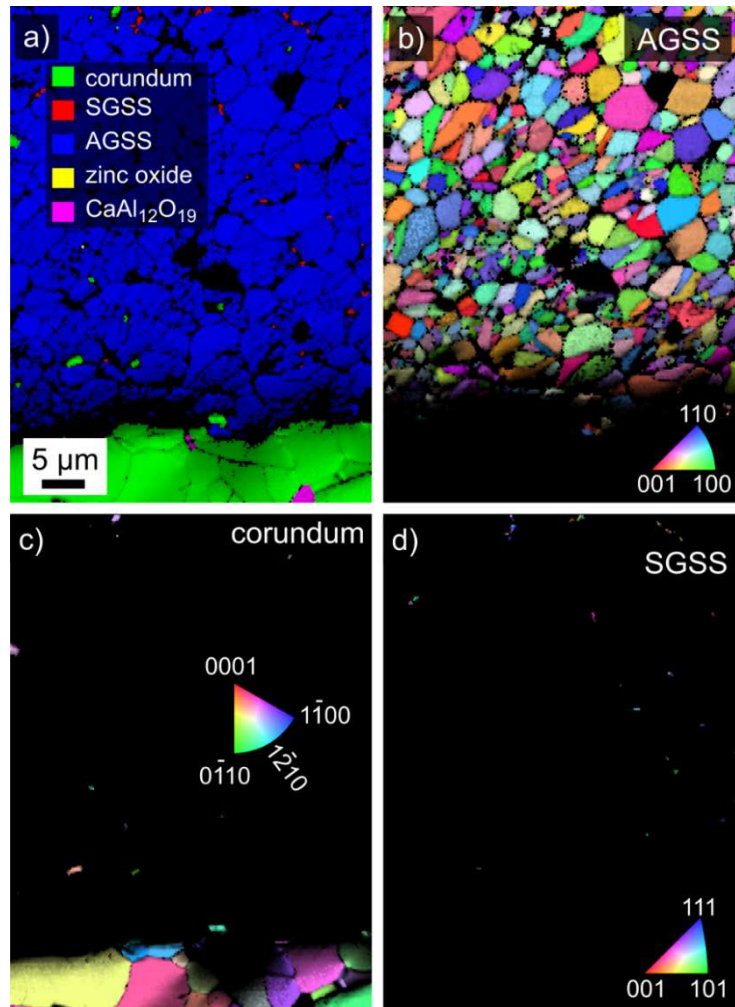


Abbildung 60: EBSD-Ergebnisse des gleichen Bereiches wie in Abbildung 59 a) Phasen + IQ-Map zeigen die Phasenverteilungen, nur zuverlässig indizierbare Muster mit einem $\text{CI} > 0,1$ werden gezeigt; b), c) und d) zeigen IPF+IQ-Maps der Phasen: b) AGSS, c) Korund, d) SGSS.

Abbildung 61 zeigt EDXS-Analysen von Calcium, Magnesium, Zink, Silicium, Aluminium und Sauerstoff einer lasergefügten Probe, welche 60 s bei 890 °C gesintert und anschließend bei 1135 °C 60 s kristallisiert wurde. Auf der rechten Seite ist das Korundröhrchen zu sehen, der größere linke Teil zeigt das laserkristallisierte Glaslot C6. Der rechte Teil ist mit Aluminium und Sauerstoff angereichert und wie erwartet in allen anderen Komponenten abgereichert. Das kristallisierte Glas zeigt deutlich Körner, welche mit Calcium angereichert sind. An ihren Korngrenzen sind Magnesium und Zink angereichert. Darüber hinaus gibt es einige Regionen, die insbesondere mit Aluminium und einige Regionen, die mit Silicium angereichert sind. Zusätzlich sind einige kleine Punkte in denen Zink angereichert und an Magnesium abgereichert ist. Die Mikrostruktur und die Elementverteilung sind ziemlich ähnlich denen, in

Abbildung 59 gezeigten Probe. Die an Aluminium angereicherten Regionen sind jedoch deutlich größer. In Analogie zu Abbildung 59 gibt es keinen Hinweis auf einen Konzentrationsgradienten in der Nähe des Al₂O₃-Substrats.

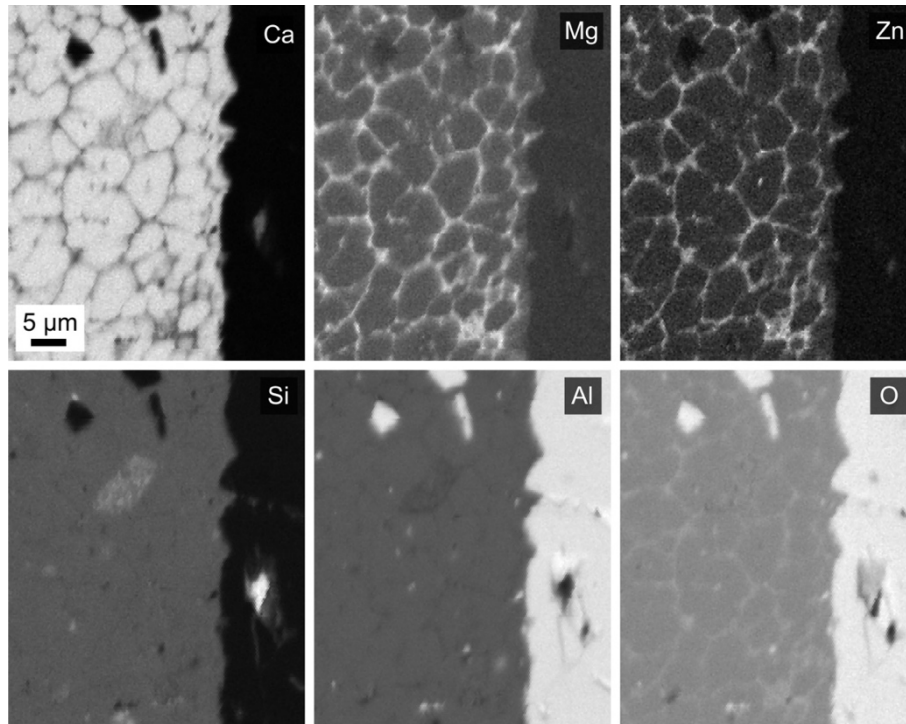


Abbildung 61: Elementverteilungen der Grenzfläche von kristallisiertem Glaslot C6 und Korundröhrchen ($T_s = 890\text{ °C}$ für $t_s = 60\text{ s}$ und anschließend kristallisiert bei $T_c = 1135\text{ °C}$ für $t_c = 60\text{ s}$).

Eine EBSD-Phasenverteilung ist in Abbildung 61 gezeigt. Die von der rechten Seite aufgezeichneten Kikuchi-Muster können zuverlässig dem Korund-Substrat zugeordnet werden (grün). Die linke Seite zeigt das Mehrphasensystem des kristallisierten Glaslotes. Die Hauptphase ist wie in Abbildung 60 AGSS (blau). In Analogie zu Abbildung 60 sind einige Korundkristalle zu sehen, die in das kristallisierte Glaslot eingebettet sind. Während die AGSS-Kristalle immer noch ungefähr die gleiche Größe besitzen, sind einige der auftretenden Korundkristalle größer. Außerdem werden auch einige kleine SGSS-Kristalle beobachtet. In der Nähe der Grenzfläche zum Al₂O₃-Substrat sind die AGSS-Kristalle etwas kleiner als in der Masse des kristallisierten Glaslotes. Die Orientierung der AGSS-Kristalle ist statistisch.

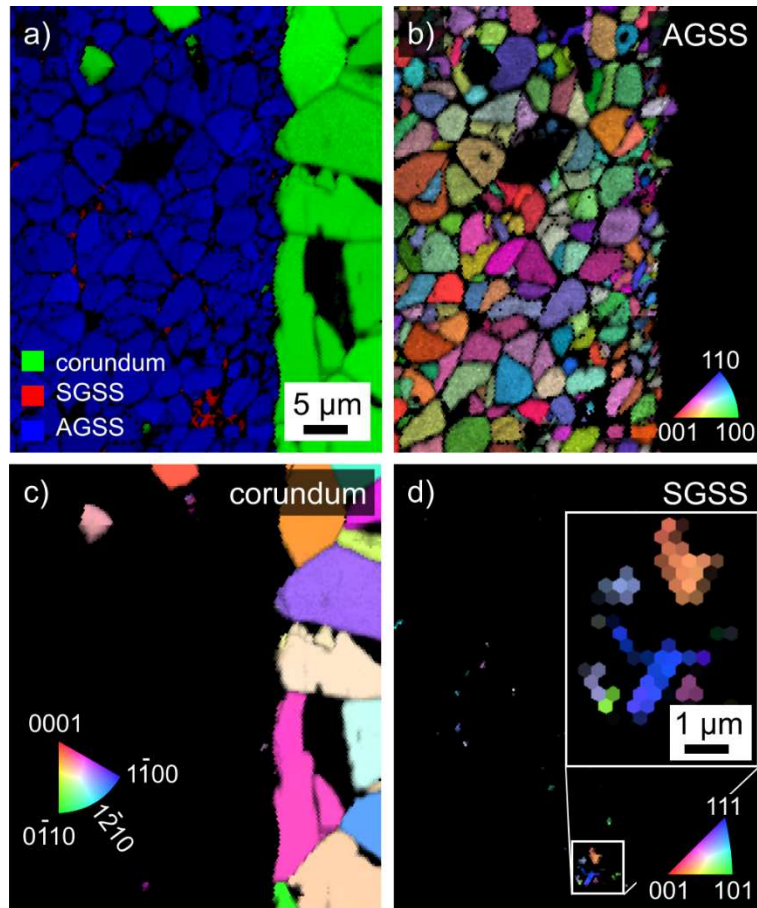


Abbildung 62: EBSD-Ergebnisse des gleichen Bereiches wie in Abbildung 59 a) Phasen + IQ-Map zeigen die Phasenverteilungen, nur zuverlässig indizierbaren Muster mit einem $CI > 0,1$ werden gezeigt; b), c) und d) zeigen IPF+IQ-Maps der Phasen: b) AGSS, c) Korund, d) SGSS

Abbildung 63 zeigt ein REM-Aufnahme der AGSS-Mikrostruktur und der SGSS-Korngrenzen im Detail. Wie oben angenommen schieben die AGSS-Körner während des Kristallwachstums einige Komponenten (Magnesium, Zink) vor sich her. Während zwischen zwei AGSS-Körnern die Korngrenzen dünn sind ($< 300 \text{ nm}$), sind sie dicker ($> 1 \mu\text{m}$), je mehr Korngrenzen miteinander konvergieren. Die Restzusammensetzung erlaubt die Bildung und die Kristallisation anderer Phasen, hier SGSS (hell); und möglicherweise verbleibt ein kleiner Anteil an Restglas. Eine angemessene Schrittgröße zum Auflösen der SGSS-Strukturen mit EBSD wäre 100 nm . Da dies für einen Scan nicht möglich ist, der auch Strukturen von einigen μm darstellt, wurde dies für einen kleinen Abschnitt durchgeführt.

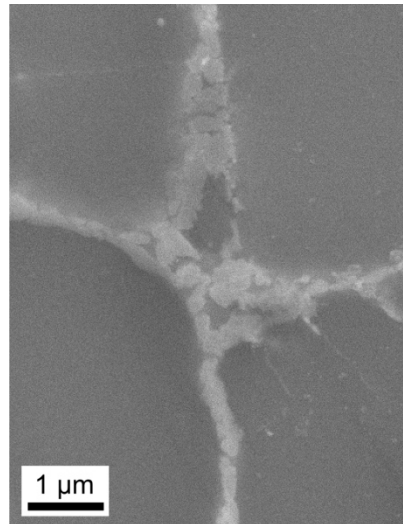


Abbildung 63: Vergrößerung der Korngrenzen zwischen des AGSS-Mischkristallen mittels REM (Probe: $T_s=890\text{ °C}$ für 60 s; $T_c=985\text{ °C}$ für 60 s).

Abbildung 64 zeigt eine EDXS-Abbildung in höherer Auflösung, sowie eine EBSD-Phasenverteilung und eine IPF-Karte, die einer IQ-Karte überlagert sind. Der obere linke Bereich zeigt eine Verarmung an Calcium und eine Anreicherung an Magnesium sowie eine leichte Anreicherung an Zink. Gemäß der Phasenverteilung hat dieser Bereich eine kubische Spinellstruktur und sollte daher SGSS sein. Eine ähnliche Struktur wird im unteren Bereich der Aufnahme beobachtet. In der Mitte der gezeigten Struktur wird ein Bereich beobachtet, der an Calcium, Silicium und Aluminium verarmt und an Zink angereichert ist. Die Struktur ist hexagonal und kann als Raumgruppe $P6_3mc$ indiziert werden, was mit dem hexagonalen Gitter von ZnO (Wurzit-Struktur) übereinstimmt. Die Körner innerhalb dieser Struktur sind miteinander verbunden, weisen jedoch unterschiedliche Orientierungen auf.

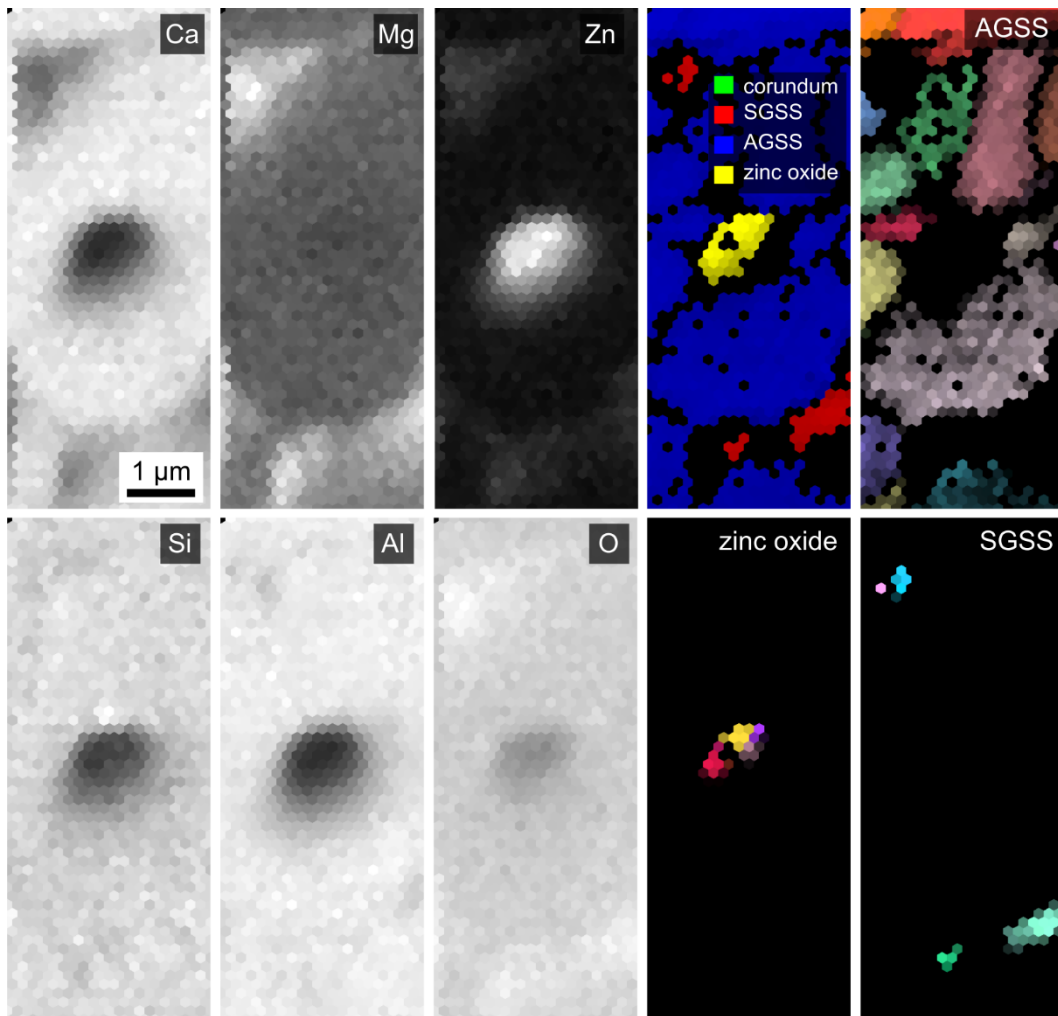


Abbildung 64: Elementverteilung an den Korngrenzen und dazugehörige Phasen+IQ Maps und IPF+IQ-maps. Glaskeramik nach den Laserfügen ($T_s = 890$ °C für $t_s = 60$ s; $T_c = 1135$ °C für $t_c = 60$ s).

4.3.5 EINFLUSS DER HALTEZEIT UND -TEMPERATUR AUF DAS THERMISCHE AUSDEHNUNGSVERHALTEN

In Abbildung 65 ist das thermische Ausdehnungsverhalten des Glaslotes C6 im Abhängigkeit von der Haltezeit (1 und 80 h) bei Temperaturen von 935 bzw. 1135 °C im Vergleich zu Korund dargestellt. Alle Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf und eine gute Übereinstimmung mit Korund. Der thermische Ausdehnungskoeffizient nach 1 h bei 935 °C liegt bei $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und steigt nach 80 h auf $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Bei einer Tempertemperatur von 1135 °C liegt der CTE bei $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und steigt auf $8,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nach 80 h. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

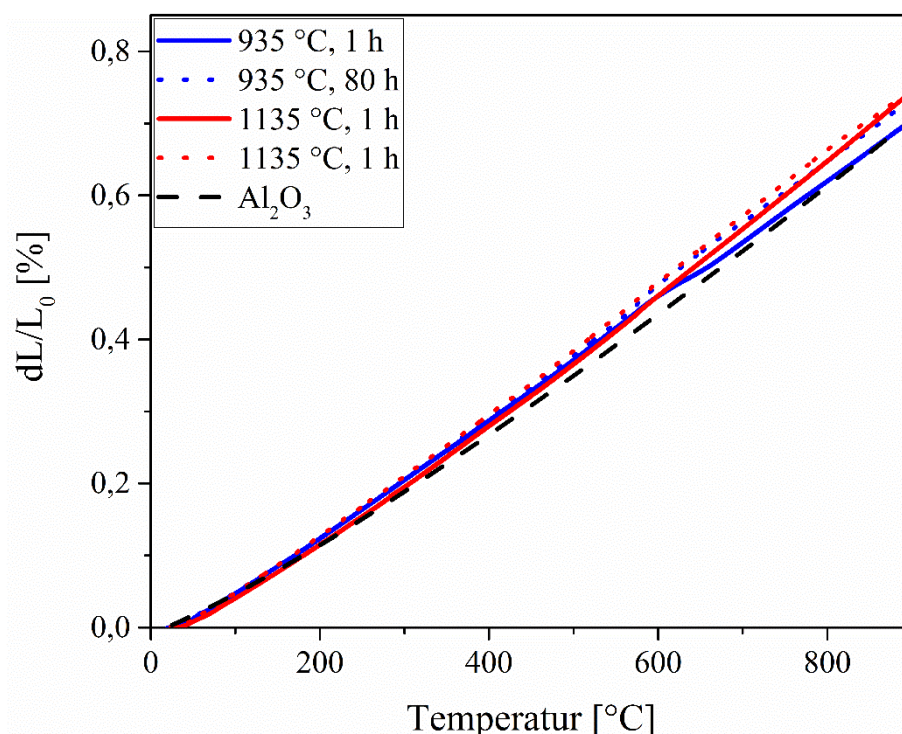


Abbildung 65: Thermisches Ausdehnungsverhalten des kristallisierten Glases C6 in Abhängigkeit von der Haltezeit (Korngröße < 40 µm; $T_s = 890$ °C, $t_s = 2$ h, $T_c = 935$ °C bzw. 1135 °C, $t_c = 1$ h, 80 h).

Tabelle 19: Thermisches Ausdehnungsverhalten des kristallisierten Glases C6 in Abhängigkeit von der Haltezeit (Korngröße < 40 µm; $T_s = 890$ °C, $t_s = 2$ h, $T_c = 935$ °C bzw. 1135 °C, $t_c = 1$ h, 80 h).

Temperatur	ΔT [°C]	CTE [10^{-6} K ⁻¹]	
		1 h	80 h
935 °C	100-300	7,9	8,0
	100-800	8,3	8,7
1135 °C	100-300	7,7	8,1
	100-800	8,8	8,9

Zusätzlich wurden von den Proben die Kristallphasen nach 1, 20 und 80 h mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt. Weiterhin ist ein Diffraktogramm des Glas C6 dargestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 66 zusammengefasst. Im unteren Bereich sind die theoretischen Peaklagen der Kristallphasen zu sehen. Analog zu den zuvor gezeigten

Diffraktogrammen konnten die Peaks Äkermanit bzw. Gehlenit, Gahnit bzw. Spinell sowie Al₂O₃ und ZnO zugeordnet werden. Das Glas direkt nach dem Gießen und Kühlen zeigt einige kleine Peaks, welche Al₂O₃ und ZnO zugeordnet werden können. Es ist keine Veränderung mit steigender Tempzeit und auch nicht mit steigender Tempertemperatur der Kristallphasen erkennbar.

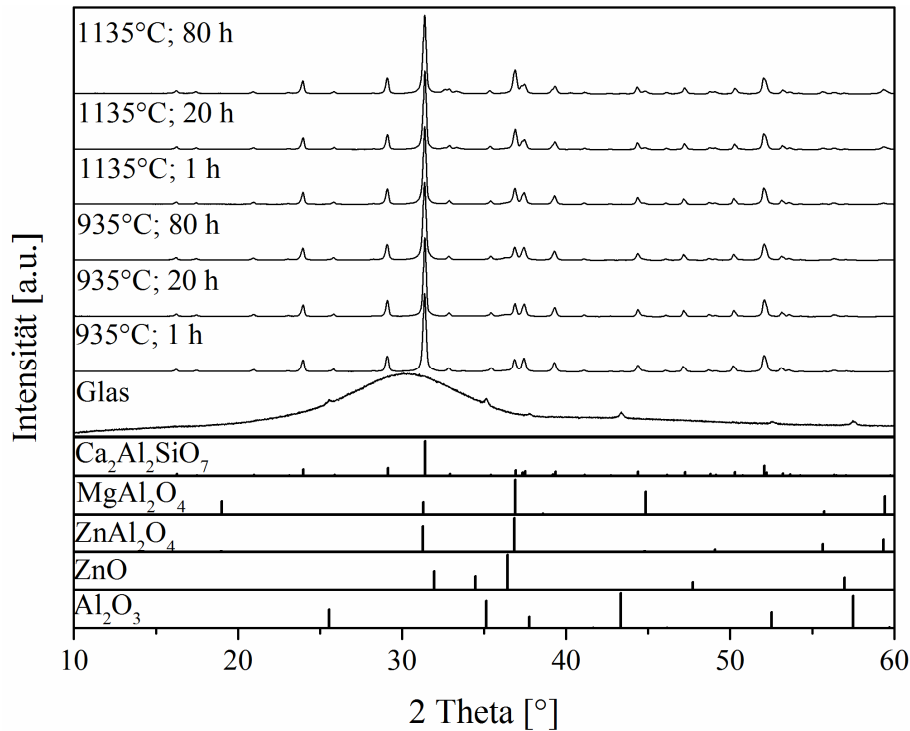


Abbildung 66: Röntgendiffraktogramme des Glases C6 nach verschieden langer Haltezeit im Ofen.

4.3.6 VERGLEICH DER KRISTALLISATION IM OFEN VS. LASER

Da Dilatometrie nur an im Ofen getemperten Proben durchgeführt werden konnte, zeigt Abbildung 67 den Vergleich der Kristallphasen zwischen ofen- und laserkristallisierten Proben. Die ofenkristallisierten Proben ($T_s = 890\text{ °C}$ für 30 Minuten; $T_c = 935\text{ °C}$) wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 30 bzw. 100 K/min erwärmt. Die lasergefügteten Proben wurden mit 100 bzw. 1000 K/min gewärmt und für 60 s bei 935 bzw. 985 °C gehalten. Im unteren Bereich sind die theoretischen Peaklagen der Kristallphasen dargestellt. Alle Proben zeigen die gleichen Kristallphasen, welche analog zu den zuvor gezeigten Diffraktogrammen zugeordnet wurden. Die Intensitäten sind bei allen Proben ähnlich, außer bei der ofengetemperten Probe, welche mit 30 K/min erwärmt wurde. Bei dieser sind die Intensitäten der Peaks von Al₂O₃ und ZnO etwas stärker ausgeprägt.

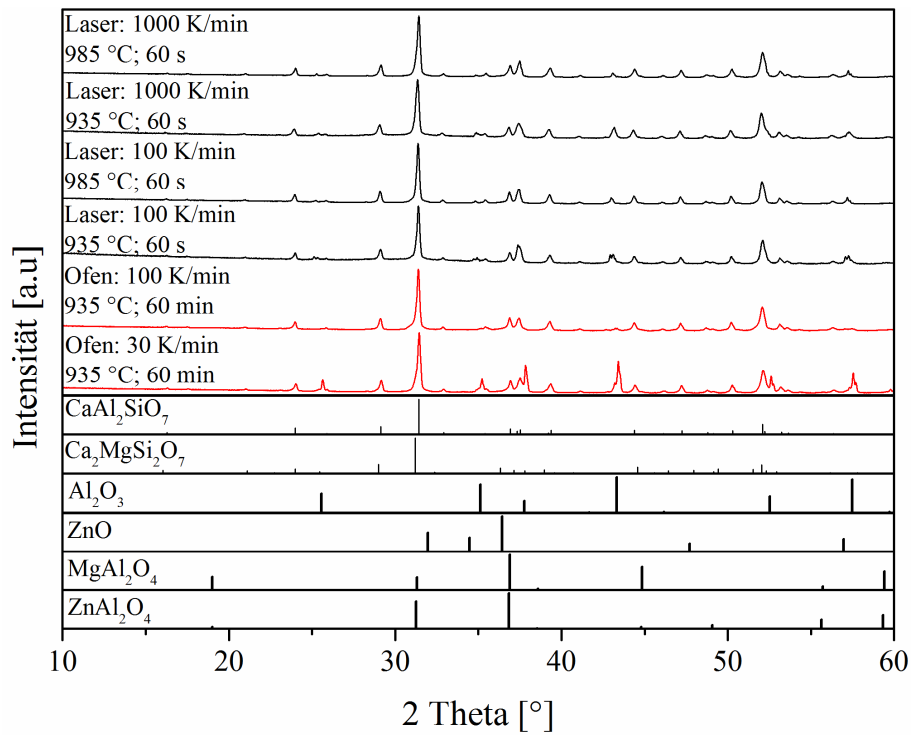


Abbildung 67: Vergleich der Kristallphasen des kristallisierten Glaslotes C6 nach den Laserfügen (schwarz) bzw. nach Temperung im Ofen (rot).

5. Diskussion

5.1 GLASBILDUNG

Für die Verbindung von Korund und Saphir wurden Glaszusammensetzungen gewählt, die weder Alkalien noch Boroxid enthalten. Somit sollte die gewünschte thermische und chemische Stabilität der Glaslote erzielt werden. Die für das Laserfügen verwendeten Glaslote besitzen eine vergleichsweise geringe SiO_2 -Konzentration von ≤ 20 mol%. Aufgrund der kurzen Dauer des Laserfügeprozesses (Ziel: ca. 10 Minuten) sollten die Lote eine gute Verdichtung und eine starke Kristallisationsneigung aufweisen. Kalampounias et al. und Monteiro et al. beschrieben, dass Calcium-Aluminatgläser stark zur Kristallisation neigen [103, 104]. Dies wurde auch bei der Herstellung der Gläser beobachtet. Die Gläser mussten sehr schnell abgekühlt werden, da es sonst zur Oberflächenkristallisation kam. Um dies zu verhindern wurden alle Gläser auf einen kalten Kupferblock gegossen und mit einem Messingstempel abgepresst. Somit konnte eine ausreichend hohe Abkühlgeschwindigkeit erzielt werden. Je nach Glas und Glaszusammensetzung konnten somit Glasblöcke mit Dicken von 4 bis 8 mm hergestellt werden.

In der Literatur wird häufig beschrieben, dass der Glasbildungsbereich für reine Calcium-Aluminatgläser im Bereich des Eutektikums von 64 CaO - 36 Al_2O_3 (mol%) liegt [105]. Im ternären System liegt das Eutektikum bei 61,4 CaO - 30,4 Al_2O_3 - 8,2 SiO_2 und ist die einzige Zusammensetzung mit einer Liquidustemperatur von unter 1400 °C [83]. Dabei beträgt das Verhältnis von NWW zu Al_2O_3 etwa 2:1. Die Gläser im Glassystem B ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) und die Gläser C5 und C6 (System: $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) besitzen alle ein Molverhältnis von Netzwerkandler zu Aluminiumoxid von nahezu 2 zu 1. Bei dieser Zusammensetzung wird das Aluminium in der Regel in tetraedrischer Koordination eingebaut sein, d.h. als negativ geladene Struktureinheit ($[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder). Da es keinen Überschuss an Al_2O_3 gibt, sollte es keine größeren Konzentrationen von sechsfach koordiniertem Aluminium geben. Die negative Ladung wird durch Ca^{2+} - bzw. Mg^{2+} -Ionen kompensiert. Das SiO_2 der Glaszusammensetzung

wird als $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder in das Netzwerk zwischen die $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder eingebaut [83, 106, 107].

Weiterer Aufschluss über die Glasbildung im Glassystem B geben die DSC-Messungen der Gläser. Diese sind in Abbildung 26 und Abbildung 27 dargestellt. Aus der Glasübergangstemperatur und dem Beginn der Kristallisation lässt sich der Arbeitsbereich ($\Delta T = T_{c, \text{Onset}} - T_g$) der Gläser bestimmen. ΔT gibt einen Hinweis darauf wie hoch die Kristallisationsneigung eines Glases ist. ΔT sinkt mit steigender Kristallisationsneigung. Für die beiden Gläser im Glassystem B ist dieser etwa gleich groß und beträgt 103 bzw. 104 K. Diese Werte sollten ausreichend groß sein. Die Glasübergangstemperatur und die Kristallisationstemperatur steigen bei einem geringeren SiO_2 -Gehalt leicht an.

In Abbildung 48 sind die DSC-Profile der untersuchten Gläser des Systems C gezeigt. Die Glasübergangstemperatur (T_g) und die Kristallisationstemperatur (T_c) steigen aufgrund der höheren Netzwerkbildnerkonzentration von Glas C1 zu Glas C6 an. Um die Kristallisationsneigung des Glases C1 zu reduzieren, wurde das Verhältnis von Netzwerkwandler zu Netzwerkbildner verändert. Da wie oben erwähnt in der Literatur eine gute Glasbildung von Calcium-Aluminat-Gläser bei einem Verhältnis von Netzwerkwandlern zu Al_2O_3 von 2:1 beschrieben wird, wurde dieses für die Gläser C5 und C6 gewählt. Trotz der vergleichsweise niedrigen SiO_2 -Konzentration von 20mol% in diesen Gläsern kristallisierten die drei untersuchten Gläser während des Abkühlens der Schmelze nicht. Dies ist auch aus den ΔT -Werten ersichtlich, die für die Gläser C1, C5 und C6 jeweils 120, 122 und 138 K betragen. Diese Werte sind noch höher als beim Glassystem B und sollten somit hoch genug sein, um eine gute Glasstabilität zu gewährleisten. Bei einer Temperaturbehandlung beginnen die Gläser dieses Systems zu kristallisieren. Die Kristallisationstemperatur steigt, wenn die Al_2O_3 -Konzentration für eine bessere Glasbildung von 22 auf 26,7 mol% erhöht wird. Für Glas C6, bei dem 5 mol% MgO durch ZnO ersetzt wurden, verschieben sich T_g und T_c zu niedrigeren Temperaturen und der Arbeitsbereich ($\Delta T = T_{c, \text{Onset}} - T_g$) wurde weiter erhöht.

5.2 SINTER- UND KRISTALLISATIONSVERHALTEN

5.2.1 GLASSYSTEM B

Die Gläser sollten aufgrund der kurzen Prozesszeit des Laserfügeprozesses eine gute Verdichtung und eine starke Kristallisationsneigung aufweisen. Dafür ist es sinnvoll, DSC- und HSM-Ergebnisse im gleichen Temperaturbereich gegenüberzustellen. Dabei zeigt sich, wie sich die Zusammensetzung auf Sinter- und Kristallisationsphänomene auswirkt. Allgemein können sich zwei unterschiedliche Trends zeigen. Im ersten Fall tritt der Beginn der Kristallisation (T_c) nach der letzten Sinterstufe (T_{MS}) auf. Somit sind Sintern und Kristallisation unabhängige Prozesse. Bei anderen Gläsern beginnt die Kristallisation ($T_{c, Onset}$), bevor die maximale Dichte erreicht wurde. In diesem Fall beginnt der Kristallisationsprozess ohne vollständige Verdichtung, ein weiteres Sintern wird verhindert [40, 42]. In Abbildung 26 und Abbildung 27 sind die Ergebnisse der DSC- und HSM-Messung gegenübergestellt. Für das Glas B1 ist $T_{c, Onset}$ größer als T_{MS} , für das Glas B2 ist dies nicht der Fall. Bei diesem Glas beginnt die Kristallisation mit dem Ende der Verdichtung. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Verdichtung durch den Beginn der Kristallisation gestoppt wird, da die Viskosität des Lotes aufgrund der Kristallisation wieder ansteigt und eine weitere Verdichtung verhindert. Aus diesem Grund wurden mit dem Glaslot B2 keine weiteren Untersuchungen und keine Laserfügeversuche durchgeführt, obwohl der CTE des kristallisierten Glaslotes eine bessere Übereinstimmung mit Korund bzw. Saphir zeigt.

Um die verschiedenen Glaslote besser untereinander vergleichen zu können und einen Hinweis auf das Kristallisationsverhalten zu bekommen, wurde die Aktivierungsenergie zur Kristallisation nach Kissinger bestimmt. In Abbildung 30 sind die Ergebnisse der dazu benötigten DSC-Messung von den Korngrößenfraktionen 0-40 μm und 63-100 μm für die Aufheizgeschwindigkeiten 2, 5, 10, 15 und 20 K/min dargestellt. Darin wird deutlich, dass die Korngröße anscheinend einen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten hat. Aus diesen Ergebnissen wurde für die beiden Korngrößenfraktionen 0-40 μm und 63-100 μm die Aktivierungsenergie zur Kristallisation bestimmt, wobei für eine Korngröße von 63-100 μm zwei Aktivierungsenergien bestimmt wurden, da für alle Aufheizraten sehr deutlich 2 Maxima zu erkennen sind. Für eine Korngröße von 0-40 μm beträgt diese 352 kJ/mol. Mit steigender Korngröße steigt die Aktivierungsenergie auf 420 kJ/mol (Peak1) und 536 kJ/mol für den zweiten Kristallisationspeak. Das Auftreten von zwei Kristallisationspeaks kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen ist es möglich das verschiedene Phasen zu unterschiedlichen Zeiten

kristallisieren und zum anderen das Glas sowohl von der Oberfläche als auch im Volumen kristallisiert. Eine Einschätzung dieser Prozesse ist mit Hilfe des Avrami-Koeffizienten möglich. Daher wurde der Avrami-Koeffizient n mit Hilfe eines Ozawa-Plots (Abbildung 33) bestimmt. Dieser kann die Werte 1 bis 4 annehmen, wobei 1 bedeutet, dass das Glas ausschließlich von der Oberfläche kristallisiert und 4 bedeutet ausschließlich Volumenkristallisation [108]. Bei Werten dazwischen treten beiden Formen auf. Für das Glas B1 (Korngröße 0-40 μm) wurde ein Wert von 1,24 ermittelt. Dies spricht dafür, dass das Glas hauptsächlich von der Oberfläche kristallisiert. In der Literatur wird auch beschrieben, dass viele Calcium-Aluminate Gläser von der Oberfläche kristallisieren [109]. Noch deutlicher ist dies in Abbildung 34. Mit steigender Korngröße verschiebt sich der Kristallisationspeak zu höheren Temperaturen und es sind zwei Maxima zu erkennen. In Abbildung 35 ist die Verschiebung dieser nochmals aufgetragen. Da sich beide Kristallisationspeaks zu höheren Temperaturen verschieben, kann davon ausgegangen werden, dass zwei verschiedene Phasen bei verschiedenen Temperaturen kristallisieren. Das gleiche Verhalten beschreiben Li et al., wobei sie an Gläsern der Zusammensetzung 46,5 ma% CaO - 53,5 ma% Al_2O_3 in situ Hochtemperatur-XRD durchgeführt haben [109]. Dabei wurde festgestellt, dass die Phasen $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ und CaAl_2O_4 für die beiden Peaks in der DSC-Messung verantwortlich sind. In den Proben, welche in dieser Arbeit gezeigt sind, kristallisierten auch diese beiden Phasen. Jedoch konnten in den Proben, welche mittels Laserfügens hergestellt wurden zusätzlich die Phase $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ mittels XRD und REM/EBDS nachgewiesen werden (Abbildung 42). Diese Phase verschwindet jedoch bei einer längeren Temperaturbehandlung (80 h) bei 970 °C (Abbildung 38).

In Abbildung 45 sind REM-Aufnahmen lasergefügter Zweilochkapillarröhrchen dargestellt, wobei zum einen die Kristallisationszeit und zum anderen die Aufheizrate variiert wurde. Bei allen Proben ist eine gute Verbindung zwischen den Kapillarröhrchen und dem kristallisierten Glaslot zu erkennen. Es sind keine Risse sichtbar. Die Aufladungen im Bereich der Grenzfläche sind auf die Probenpräparation zurückzuführen, da der Abtrag beim Schleifen und Polieren der Proben am Glaslot höher war als am Korund. Beim Vergleich der Aufheizraten fällt auf, dass die Proben, welche mit 1000 K/min aufgeheizt wurden, weniger und kleinere Poren besitzen als die Proben, welche mit 100 K/min erwärmt wurden. In der Literatur wird beschrieben, dass sich hohe Aufheizgeschwindigkeiten positiv auf den Sintervorgang auswirken können, da der Beginn des Kristallisationsprozesses zu höheren Temperaturen mit zunehmenden Heizraten verschoben wird. Folglich wird der Unterschied zwischen T_g und T_c größer. Das Glaspulver kann in einem breiteren Temperaturintervall verdichten, bevor das Glaslot mit dem

Kristallisieren beginnt [59]. Jedoch müssen dafür das Sintern und die Kristallisation des Glaslotes zwei voneinander getrennte Vorgänge sein, wie es für das Glaslot B1 ist.

5.2.2 GLASSYSTEM C

In Abbildung 48 sind die DSC-Profile der untersuchten Glaslote C1-C6 gezeigt. Die Glasübergangstemperatur (T_g) und die Kristallisationstemperatur (T_c) steigen aufgrund der höheren Netzwerkbildnerkonzentration von Glas C1 zu Glas C6 an. Der gleiche Trend lässt sich auch aus den ΔT -Werten (Arbeitsbereich) ablesen. Dieser steigt von 120 bzw. 122 und 138 K für die Gläser C1, C5 bzw. C6 an. Diese Werte sind hoch genug, um eine gute Glasstabilität zu gewährleisten. Während des Wiedererhitzens der Gläser findet eine Kristallisation statt. Die Kristallisationstemperatur steigt, wenn die Al_2O_3 -Konzentration aufgrund der besseren Glasbildung von 22 auf 26,7 mol% erhöht wurde. Für Glas C6, bei dem 5 mol-% MgO durch ZnO ersetzt wurden, konnten T_g und T_c zu niedrigeren Temperaturen verschoben und der Arbeitsbereich ($\Delta T = T_{c, Onset} - T_g$) weiter erhöht werden.

Um das Sinterverhalten verschiedener Glaszusammensetzungen zu vergleichen, haben Lara et al. den Parameter S_c eingeführt:

$$S_c = T_{c, Onset} - T_{MS} \quad (16)$$

wobei $T_{c, Onset}$ der Beginn des Kristallisationspeaks ist, der aus dem DSC-Profil bestimmt wird und T_{MS} die Temperatur der maximalen Schwindung ist, welche aus den Ergebnissen der Erhitzungsmikroskopie abgelesen wird [110]. Für Glas C1 sind T_{MS} und $T_{c, Onset}$ gleich (910 °C). In dem später diskutierten Fügeverbund zeigte sich bei dem Glaslot C1 auch ein mit Poren und Rissen durchzogenes Gefüge (Abbildung 54). Somit kann davon ausgegangen werden, dass der Sintervorgang durch den Beginn der Kristallisation und dem damit verbundenen Anstieg der Viskosität gestoppt wird. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde die Glaszusammensetzung so verändert, dass das Glaslot weniger stark bzw. langsamer kristallisiert. Für die Gläser C5 und C6 beträgt S_c 22 bzw. 16 K. Wie in den Gefügaufnahmen in Abbildung 54 zu sehen ist reicht dieser Wert für eine gute Verdichtung.

Zusätzlich wurden von den Gläsern DSC-Messungen bei verschiedenen Heizraten (2, 5, 10, 15 K/min) durchgeführt, um die Aktivierungsenergien zur Kristallisation zu bestimmen. Diese Energien betragen 211, 304 und 340 kJ/mol für die Gläser C1, C5 und C6. Es lässt sich sagen, dass die Tendenz zur Kristallisation stetig von Glas C1 zu Glas C5 und zu Glas C6 abnimmt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 55) und den REM-

Aufnahmen (Abbildung 55) der laserkristallisierten Glaslote C5 und C6, welche beide bei 890 °C für 60 s verdichtet und anschließend bei 945 °C (Glas C5) bzw. 935 °C (Glas C6) für 60s kristallisiert wurden. Die Kristallisationstemperaturen entsprechen dem Peakmaximum des jeweiligen Glases in den DSC-Profilen (Aufheizrate 10 K/min). Während das Glas C5 im Röntgendiffraktogramm keine amorphe Phase mehr aufweist, ist für das C6 noch ein Glasberg im Bereich von $2\Theta = 25\text{-}35^\circ$ erkennbar. Im den REM-Aufnahmen sind vergleichbare runde Strukturen erkennbar, jedoch sind diese beim Glaslot C5 deutlich größer. Im Glaslot C6 sind große Bereiche zwischen diesen Strukturen vorhanden, welche auf noch vorhandene Restglasphase hindeuten.

Die Zusammensetzung des Glaslotes C5 scheint am besten geeignet zu sein, da das Glas nicht zu schnell kristallisiert wie das Glaslot C1 und somit im ersten Tempersschritt eine vollständige Verdichtung erreicht werden kann. Das Glas C6, in welchem MgO teilweise durch ZnO ersetzt wurde, zeigt ein noch besseres Sinterverhalten, jedoch kristallisierte es nicht vollständig im gewählten T-t-Profil, sodass noch eine Restglasphase vorhanden ist. Durch Einsatz von einer längeren Haltezeit während des Kristallisationsschritts bzw. durch höhere Kristallisationstemperaturen ist es möglich, dass dieses Glaslot auch vollständig kristallisiert.

5.3 FÜGEPROZESS

Im eingesetzten Fügeprozess wurden die Glaslote in einem zweistufigen Temperprozess zunächst verdichtet und anschließend kristallisiert. Im Gegensatz zu den Laserfügeprozessen, welche in der Literatur beschrieben sind, wurde hierbei das Glaslot nicht auf eine Temperatur oberhalb der Halbkugeltemperatur erwärmt, um eine Verbindung zwischen Glaslot und Bauteil zu erzielen. Die Halbkugeltemperatur kann mittels Erhitzungsmikroskopie bestimmt werden. Es wurden Gläser im System $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ untersucht, wobei Temperaturen im Bereich von 1500 bis 1650 °C erforderlich waren [46]. Durch den Einsatz dieser hohen Temperaturen zur Verbindungsbildung zwischen Bauteil und Glaslot wird ein Großteil der Kristallisationskeime zerstört. Durch die kurzen Prozesszeiten des Laserfügens bleibt während des Abkühlens nicht genug Zeit, um neue Keime zu bilden, diese sind jedoch für das anschließende Kristallwachstum notwendig. Im anschließenden Kristallisationsschritt kristallisiert das Glaslot häufig nicht vollständig bzw. gar nicht. Daher besitzen die Glaslote

nach Abschluss des Fügeprozesses häufig nicht die gewünschten Eigenschaften, wie Einsatztemperatur oder CTE. Weiterhin wurden in der Literatur Lötvorgänge untersucht bei denen das Glaslot zunächst im Ofen vorverdichtet wurde und nur der Kristallisationsschritt unter Lasereinstrahlung erfolgte. Dafür haben Börner et al. Gläser im System $\text{SiO}_2/\text{RO}/\text{M}_2\text{O}_3$ (R^{2+} : Ba^{2+} , Sr^{2+} ; M^{3+} : B^{3+} , Al^{3+} , La^{3+}) untersucht [43-45]. Um die gewünschten Einsatztemperaturen zu erzielen, ist es notwendig, dass das Glaslot nach Abschluss des Fügeprozesses möglichst vollständig kristallisiert. Daher wurden die in der Arbeit verwendeten Gläser einem zweistufigen Temperprogramm unterzogen. Die Glaslote wurden zunächst bei einer Temperatur knapp unterhalb von T_{MS} (Erhitzungsmikroskopie: maximale Schwindung) gesintert. Diese Temperatur wurde für 60 s gehalten. In dieser Zeit erfolgte die Bildung des Verbundes und Verdichtung des Glases über viskoses Fließen. Im Anschluss erfolgte die Kristallisation des Glases bei T_c bzw. 50 oder 200 °C darüber. Somit war es möglich die verwendeten Fügetemperaturen bei kurzen Prozesszeiten deutlich zu reduzieren. Neben dem veränderten T-t-Profil des Fügeprozesses wurde auch ein anderer Versuchsaufbau gewählt. Dieser hatte den Vorteil, dass die Temperaturverteilung homogener war als bei der Anordnung, welche von Knorr et al. und Lippmann et al. beschrieben wurde [111, 112]. Dabei wurden die Proben gedreht, um eine homogenere Temperaturverteilung zu erreichen. In dem von uns verwendeten Aufbau war dies nicht notwendig, da durch die Kombination von Ringfokus und Kegelspiegel eine ausreichend homogene Temperaturverteilung erzielt werden konnte.

Beim Vergleich von Ofen- und Laserfügen sind zunächst die Prozesszeiten und Aufheizgeschwindigkeiten der Proben auffällig. Während die Proben beim Ofenfügen langsam und gleichmäßig über das gesamte Bauteil erwärmt werden, erfolgt die Erwärmung beim Laserfügen hauptsächlich im Bereich der Fügezone und mit deutlich höheren Aufheizgeschwindigkeiten. Bei den in Rahmen der Arbeit durchgeführten Versuchen wurden diese zwischen 100 und 1000 K/min variiert. Je nach verwendetem Bauteilmaterial erwiesen sich 200 K/min (für Saphir) und 500 K/min (für Korund) als optimal.

5.3.1 GLASSYSTEM A ($\text{BAO-TiO}_2\text{-SiO}_2$)

Im Glassystem A war es nicht möglich, Fügeverbunde herzustellen, da dieses während des Fügeprozesses zu schnell kristallisierte. Somit konnte das Lot keine Verbindung mit dem Korund eingehen und platzte ab. Auch der Versuch das Sinterverhalten des Glaspulvers durch

eine Erhöhung des SiO₂-Gehalts zu verbessern, brachte nicht den gewünschten Erfolg. Das Lot platzte von der Keramik ab. Ein Grund dafür könnte das thermische Ausdehnungsverhalten sein. Durch die Erhöhung des SiO₂-Gehalts wurde der CTE abgesenkt, so dass es wahrscheinlich zu Spannungen in Fügeverbund kam, welche zur Zerstörung des Verbundes geführt hat. In einem weiteren Schritt wurde versucht, das Glas aus der Schmelze zu kristallisieren. Jedoch war die Viskosität des Glases sehr niedrig, was zu einem Herablaufen des Lotes von der Keramik führte.

5.3.2 GLASSYSTEM B (CAO-AL₂O₃-SiO₂)

Das Glassystem B wurde als Glaslot zum Laserfügen ausgewählt, da dieses Glassystem mit einem SiO₂-Gehalt von < 10 mol eine sehr hohe Kristallisationsneigung aufweist [83, 104, 105, 109, 113]. In Abbildung 42 im linken Teil sind Querschliffe lasergefügter Zweilochkapillarröhrchen dargestellt. Der rechte Teil zeigt Vergrößerungen aus dem Glaslotbereich. Das Lot zeigt eine gute Benetzung und Anbindung an das Korundröhrchen. Es sind keine Risse oder große Poren erkennbar. In den Vergrößerungen sind drei verschiedene Phasen erkennbar. Mit XRD und EBSD-Punktanalysen war es möglich, die Phasen Ca₉Al₆O₁₈ (hell), Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (mittel) und CaAl₂O₄ (dunkel) zuzuordnen. Bei der Probenpräparation sind bei diesem Glaslot jedoch Schwierigkeiten aufgetreten. Eine der Phasen löste sich während des Schleifens und Polierens auf und es entstanden kraterartige Vertiefungen. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Phase Ca₁₂Al₁₄O₃₃ mit Wasser reagiert [114-116]. Da die Glaslote in ihrer Anwendung, als Lot für Hochtemperatursensoren und Reaktionskartuschen, chemikalien- bzw. korrosionsbeständig sein müssen / sollen, eignet sich dieses kristallisierte Glaslot aufgrund seiner Zusammensetzung nicht für diese Anwendungen.

5.3.3 GLASSYSTEM C (MGO-CAO-AL₂O₃-SiO₂)

Das Glassystem C wurde auf der Grundlage des Lotes G018-356 der Firma Schott ausgewählt. Dieses Glaslot zeigte in vorangehenden Untersuchungen ein gutes Benetzungsverhalten sowie eine gute Übereinstimmung im thermischen Ausdehnungsverhalten. Jedoch war das Lot für einen Ofenfügeprozess entwickelt worden. Da dieser Prozess auf eine langsame Kristallisation ausgelegt ist, reichte die Zeit des Laserfügeprozesses für eine vollständige Kristallisation nicht

aus. Das Glaslot wies noch einen größeren Anteil an amorpher Phase auf und die maximale Einsatztemperatur dieses Lotes ist nach Herstellerangaben 600 °C. Somit war dieses Lot ungeeignet zum Verschließen von Hochtemperatursensoren oder Reaktionskartuschen.

Auf Grundlage dieses Glaslotes erfolgte die Entwicklung der Glaslote im System C. In Abbildung 56 sind Querschliffe der lasergefügten Glaslote C1, C5 und C6 gezeigt. Diese wurden bei 890 °C für 60 s gesintert und anschließend bei der Kristallisationstemperatur des jeweiligen Glases für 60 s kristallisiert. Im lasergefügten Glas C1 waren große und möglicherweise miteinander verbundene Poren zu sehen. Im Gegensatz dazu zeigt das Glaslot C5 kleinere und homogener verteilte Poren und Glas C6 zeigt nach dem Fügeprozess nur wenige Poren. In beiden Gläsern sollte keine miteinander verbundene Porenstruktur vorhanden sein. Wie oben beschrieben, ist das Sintern des Glases A nicht abgeschlossen, wenn die Kristallisation beginnt. Daher erhöht sich die Viskosität des Glaslotes durch die einsetzende Kristallisation, wodurch der weitere Verdichtungsprozess behindert wird. Daher wurde die Zusammensetzung so verändert, dass eine vollständige Verdichtung erreicht werden kann (Glas C5). In einem weiteren Schritt sollte das Sinterverhalten noch weiter verbessert werden (Glas C6). Dafür wurde MgO teilweise durch ZnO ersetzt. Dies führt jedoch dazu, dass das Glaslot unter den gegebenen Bedingungen (Kristallisationszeit 60 s bei 935 °C) nicht mehr vollständig kristallisierte und somit eine Restglasphase noch vorhanden ist, welche durch die XRD-Pattern und REM-Aufnahmen bzw. EDXS-Mappings nachgewiesen wurde (Abbildung 57). In den REM-Aufnahmen der kristallisierten Glaslote werden verschiedene Phasen beobachtet, wobei die Gefügestruktur des Glaslotes C1 eine völlige andere ist, als in den Glasloten C5 und C6. In allen Gläsern sind dunkle Bereiche erkennbar, welche Korund zugeordnet werden können. In den EDXS-Aufnahmen der Glaslote C5 und C6 sind runde Bereiche erkennbar, welche an Calcium angereichert sind. Diese Bereiche werden der Phase AGSS zugeordnet. In dieser festen Lösung ist scheinbar nicht die gesamte Mg-Konzentration der Glaszusammensetzung enthalten. Dies ist auf die vergleichsweise geringe SiO₂- und die hohen Al₂O₃-Konzentrationen zurückzuführen. Es entsteht wahrscheinlich ein Mischkristall, welcher bezüglich der Zusammensetzung stark in die Richtung des Gehlenits verschoben ist. In Glas C5 wird die überschüssige Magnesiumkonzentration während der Kristallisation aus dem AGSS herausgedrängt und in den Bereichen um die kugelförmigen Mischkristalle herum angereichert. Im Glas C6 wird zusätzlich das ZnO aus dem AGSS herausgeschoben. In den Bereichen um die AGGS sind Mg (und ZnO im Fall von Glas C6) angereichert und an Ca verarmt. Die Komponenten Si und Al sind annähernd homogen verteilt.

Während die Kristallisation von Glas C1 zu schnell ist, um unter Verwendung des bereitgestellten Temperatur-Zeit-Profiles eine vollständige Verdichtung zu erreichen, kristallisiert Glas C6 nicht schnell genug, um eine vollständig kristallisierte Probe zu erhalten. Im Gegensatz dazu wird unter Verwendung der Zusammensetzung C5 eine vollständige Verdichtung und anschließend eine vollständige Kristallisation erreicht. Daher ist das Glas C5 das am besten geeignete der untersuchten Gläser und eignet sich am besten unter Verwendung der gegebenen Prozessparameter. Da das Glaslot C6 jedoch das beste Verdichtungsverhalten und eine sehr gute Benetzung des Korunds zeigte, erfolgten weitere Untersuchungen an diesem Glaslot. Dafür wurden zum einen die Kristallisationstemperatur um 50 bzw. 200 °C auf 985 bzw. 1135 °C erhöht. Zum anderen wurde bei der Wahl höherer Kristallisationstemperaturen die Kristallisationszeit auf 15 s bzw. 30 s reduziert. Somit sollte die Prozesszeit reduziert werden.

Um einen Hinweis zu erhalten, ob die Proben, welche bei 985 bzw. 1135 °C kristallisiert wurden, auch noch amorphe Anteile besitzen und wie die Phasenverteilung im Glaslot ist, wurden von den Proben neben XRD-Analysen auch kombinierte EDXS/EBSD-Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 60 sind Röntgendiffraktogramme dieser Proben dargestellt. In der Probe, welche bei 935 °C für 30 s kristallisierte, ist die einzige kristallisierte Phase, die detektiert wurde, Korund. In allen anderen Proben wurde als Hauptphase AGSS detektiert. Das gleiche Bild zeigt sich in den EDXS/EBSD-Untersuchungen. Die AGSS-Körnern sind für beide Kristallisationstemperaturen etwa gleich groß, wobei sie im Bereich der Grenzfläche etwas kleiner sind. Diese Körner haben keine Vorzugsorientierung, wie in den IPF+IQ-Maps erkennbar ist. Zwischen den großen AGSS-Körnern konnten weitere Phasen nachgewiesen werden. Diese waren zum einen Al_2O_3 und ZnO , die möglicherweise aus Rohstoffen stammen, die sich während des Glasschmelzprozesses nicht vollständig aufgelöst haben. Zunächst wurde angenommen, dass sich in den Bereichen zwischen den Körnern noch eine Restglasphase befindet, welche mit Magnesium und Zink angereichert ist. Ein solcher Bereich ist in Abbildung 65 vergrößert dargestellt. Die EBSD-Untersuchungen haben gezeigt, dass auch diese Bereiche kristallisiert sind (Abbildung 66). Es konnte ein weiterer Mischkristall (SGSS) aus Spinell (MgAl_2O_4) und Gahnit (ZnAl_2O_4) nachgewiesen werden. Auch diese beiden Phasen lassen sich aufgrund ihrer Ähnlichkeit im Röntgendiffraktogramm nicht unterscheiden. In den Diffraktogrammen können einige kleinere Peaks auch auf diese Phasen (Al_2O_3 , ZnO und ZnAl_2O_4 bzw. MgAl_2O_4) zurückgeführt werden. Es ist davon auszugehen, dass das Glaslot C6 bei 985 °C nach 30 s und bei 1135 °C nach 15 s vollständig kristallisiert.

5.4 Thermische Ausdehnung UND Langzeitstabilität

5.4.1 GLASSYSTEM B (CAO-AL₂O₃-SiO₂)

Zur Herstellung einer mechanisch stabilen Fügeverbindung müssen Spannungen im Fügeverbund vermieden werden. Dafür ist es notwendig, dass das Glaslot und die Fügepartner einen aufeinander abgestimmten thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Häufig wird in der Literatur ein Unterschied von $\pm 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zum Fügen mit Glasloten angegeben [34, 39, 55, 117]. Die Gläser und die kristallisierten Glaslote zeigen eine gute Übereinstimmung des thermischen Ausdehnungsverhaltens im Vergleich mit Korund. Korund besitzt einen CTE von $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und die kristallisierten Lote besitzen einen CTE von $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bzw. $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Abbildung 28 und Abbildung 29). Beide Lote würden somit als Glaslot zum Fügen von Korund und Saphir in Frage kommen. In den kristallisierten Loten entstehen als Hauptkristallphasen Ca₁₂Al₁₄O₃₃, CaAl₂O₄ und Ca₉Al₆O₁₈, wobei letztere nach einer längeren Temperaturbehandlung oberhalb 945 °C wieder verschwindet. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Gitterparameter sind in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Thermische Ausdehnungskoeffizienten und Gitterparameter der im Glassystem B kristallisierten Phasen.

Kristallphase	thermischer Ausdehnungskoeffizient	Gitterparameter	Quelle
Al ₂ O ₃	$\alpha = 8,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (100-800 °C)	a = b = 4,76 Å c = 12,99 Å $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	[120]
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	$\alpha = 6,36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	a = 11,9 Å	[118]
CaAl ₂ O ₄	$\alpha = 7,00 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (25-800 °C)	a = 8,700 Å b = 8,092 Å c = 15,191 Å $\beta = 90,28^\circ$	[119]

Die beiden Hauptphasen besitzen thermische Ausdehnungskoeffizienten von $6,36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) und $7,00 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (CaAl₂O₄). Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Phase Ca₉Al₆O₁₈ ist nicht bekannt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, da dieser deutlich höher liegt, dass die kristallisierten Glaslote einen CTE von $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bzw. $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ besitzen. Jedoch sinkt dieser bei einer Temperaturbehandlung von oberhalb 945 °C von $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nach einer Stunde auf $7,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nach 80 h. In den Röntgendiffraktogrammen

dieser Proben ist zu erkennen, dass die Phase $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ nach 80 h nicht mehr nachgewiesen werden kann (Abbildung 38). Dies kann die Absenkung des CTEs erklären. Eine weitere Erklärung für die Absenkung des CTEs kann eine noch geringe Menge an Restglasphase sein, welche sich mittels Röntgendiffraktometrie nicht mehr nachweisen lässt. Wenn diese bei einer Temperaturbehandlung oberhalb $945\text{ }^\circ\text{C}$ weiter kristallisiert, kann dies auch zu einer Veränderung des CTEs führen. Die Änderung der thermischen Ausdehnung ist jedoch verhältnismäßig klein, so dass es nicht zu einer Zerstörung des Bauteils kommen sollte.

5.4.2 GLASSYSTEM C ($\text{MGO-CAO-AL}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)

Wie oben erwähnt wurde das Glassystem C ausgewählt, da dieses bereits im Ofenfügeverfahren Anwendung findet und durch eine Veränderung der Zusammensetzung auf die Anforderungen des Laserfügeverfahrens angepasst wurde. In allen Röntgendiffraktogrammen dieses Systems ist zu erkennen, dass als Hauptkristallphase ein Mischkristall aus Åkermanit und Gehlenit (AGSS) entsteht. In der Literatur wird der CTE der reinen Phasen sowie des Mischkristalls aus beiden mehrfach gezeigt und mit verschiedenen Methoden bestimmt. Die reinen Phasen besitzen einen CTE von $\alpha_{\text{a-Achse}} = 7,88 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha_{\text{c-Achse}} = 10,73 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Gehlenit) bzw. $\alpha_{\text{a-Achse}} = 9,97 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha_{\text{c-Achse}} = 11,17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Åkermanit). Um den CTE des AGSS-Mischkristalls zu bestimmen, wurden aus den Röntgendiffraktogrammen die Gitterparameter des Mischkristalls mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmt und mit den Literaturwerten abgeglichen. Die Bestimmung dieser Werte erfolgte mit der Software Topas 3 der Firma Bruker. Für eine Probe des Glases C5 bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 s bzw. bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 s kristallisierte Probe ergaben sich folgende Gitterparameter: $a = 7,69\text{ \AA}$ und $c = 5,05\text{ \AA}$ bzw. $a = 7,69\text{ \AA}$ und $c = 5,06\text{ \AA}$. Aus diesen Werten ergab sich eine Zusammensetzung von 10-25 % Åkermanit und 75-90 % Gehlenit [100]. In dieser Zusammensetzung entspricht dies einem CTE von $\alpha_{\text{a-Achse}} = 7,99\text{-}8,08 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha_{\text{c-Achse}} = 10,81\text{-}10,45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die anderen kristallisierten Phasen, der SSGS-Mischkristall, Al_2O_3 und ZnO , besitzen alle auch einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten um die $8,00 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, so dass das kristallisierte Glaslot und Aluminiumoxid eine sehr gute Übereinstimmung im thermischen Ausdehnungsverhalten zeigen. Die in der Literatur angegebenen CTEs der Kristallphasen sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Diese gute Übereinstimmung des thermischen Ausdehnungsverhaltens der kristallisierten Glaslote ist in Abbildung 51 dargestellt. Die beste Übereinstimmung zeigt das

Glas C5 im Vergleich mit Korund und Saphir, wobei der Unterschied zum Glaslot C6 auch akzeptabel ist. Der CTE des kristallisierten Glaslotes C1 ist zu hoch. Dies könnte auch eine Ursache für das beobachtete Abplatzen des Lotes nach Abschluss des Fügeprozesses sein.

Tabelle 21: Thermische Ausdehnungskoeffizienten und Gitterparameter der im Glassystem C kristallisierten Phasen.

Kristallphase	thermischer Ausdehnungskoeffizient	Gitterparameter	Quelle
Ca₂Al₂SiO₇	$\alpha_{a\text{-Achse}} = 7,88 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_{c\text{-Achse}} = 10,73 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (25-925 °C)	$a = 7,690 \text{ Å}$ $c = 5,073 \text{ Å}$	[101]
Ca₂MgSi₂O₇	$\alpha_{a\text{-Achse}} = 9,97 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_{c\text{-Achse}} = 11,17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (25-925 °C)	$a = 7,837 \text{ Å}$ $c = 5,009 \text{ Å}$	[101]
Al₂O₃	$\alpha = 8,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (100-800 °C)	$a = b = 4,76 \text{ Å}$ $c = 12,99 \text{ Å}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	[120]
ZnO	$\alpha = 5,00 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (25-800 °C)	$a = b = 3,25 \text{ Å}$ $c = 5,20 \text{ Å}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	[121]
MgAl₂O₄	$\alpha = 8,00 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (20-800 °C)	$a = 8,080 \text{ Å}$	[67]
ZnAl₂O₄	$\alpha = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (25-800 °C)	$a = 8,085 \text{ Å}$	[122]

In Abbildung 65 ist das thermische Ausdehnungsverhalten des Glaslotes C6 in Abhängigkeit von der Haltezeit bei 935 °C bzw. 1135 °C dargestellt. Dieses verändert sich auch nach 80 h bei 1135 °C nicht, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es bei Einsatzzeiten von 80 Stunden nicht zu Spannungen im Fügeverbund kommt. Auch die Röntgendiffraktogramme zeigten keine Veränderung in der Zusammensetzung der Kristallphasen. Damit eignet sich das Glaslot für die gewünschten Anwendungen in Reaktionskartuschen oder Sensorgehäusen.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Im Bereich der Sensorik werden Gehäuse aus Korund oder Saphir verwendet, da sie hohen mechanischen Belastungen standhalten und in extremen Umgebungen eingesetzt werden können. Zum Fügen dieser Bauteile sind Dichtungsmaterialien notwendig, die einen auf Korund oder Saphir ($\alpha = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) angepassten linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen und bei Einsatztemperaturen von bis zu 1100°C eingesetzt werden können. Dafür eignen sich Glaslote, welche während des Fügeprozesses kristallisieren. Die Temperaturen, welche bei herkömmlichen Fügeverfahren notwendig sind, eignen sich jedoch für die Einkapselung von temperaturempfindlichen Bauteilen nicht, da hierfür eine kurzzeitige, lokale Energieeinbringung in der Fügezone erforderlich ist. Während eines Laserfügeprozesses wird nur die Fügezone für kurze Zeit aufgeheizt und die Bauteile werden nicht zerstört. Verfügbare kristallisierende Glaslote weisen nach Abschluss des Laserfügens noch einen hohen Anteil an Glasphase auf und erzielen somit nicht die gewünschten Einsatztemperaturen von 1100°C . Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit schnell kristallisierende Glaslote betrachtet, welche den Anforderungen des Laserfügens gerecht werden. Dafür wurden Gläser aus den Systemen $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Glassystem A), $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Glassystem B) und $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Glassystem C) ausgewählt, wobei die SiO_2 -Konzentration in den Systemen B und C gering gehalten wurde ($\leq 20 \text{ mol}\%$). Zur Ermittlung eines geeigneten Temperatur-Zeit-Profiles für den Laserfügeprozess wurde das Sinter- und Kristallisationsverhalten mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Erhitzungsmikroskopie (HSM) untersucht. Im Anschluss daran erfolgten Benetzungs- und Fügeversuche mittels Laserstrahlen an verschiedenen Korund- und Saphir-Kapillarröhrchen. Dabei zeigte sich, dass das Glassystem A nicht zum Laserfügen geeignet ist, da die Kristallisationsgeschwindigkeit der stöchiometrischen Zusammensetzung zu hoch ist und eine vollständige Verdichtung des Glaslotes nicht möglich ist. Durch die Erhöhung des SiO_2 -Gehalts konnte das Sinterverhalten des Glases deutlich verbessert werden. Jedoch führt diese Erhöhung zu einem Absinken des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, wodurch sich die linearen

thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Grundwerkstoffs und des Glaslotes zu stark unterscheiden und es zu Spannung im Fügeverbund kommt.

Die Gläser aus dem System B konnten trotz des niedrigen SiO_2 -Gehalts hergestellt werden, d.h. ohne dass eine Kristallisation bei der Herstellung erfolgt. Bei den Untersuchungen des Sinter- und Kristallisationsverhaltens zeigte das Glas B1 das bessere Sinterverhalten und somit erfolgten die Laserfügeuntersuchungen ausschließlich an diesem Glaslot, wobei das Glas B1 eine gute Verdichtung zeigt und während des verwendeten Temperatur-Zeit-Profiles vollständig kristallisiert. Während des Fügeprozesses kristallisierten die Phasen $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ und CaAl_2O_4 aus. Der thermische Ausdehnungskoeffizient des kristallisierten Glaslotes ($\alpha_{100-900\text{ °C}} = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) stimmt gut mit dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Aluminiumoxid und Saphir ($\alpha_{100-900\text{ °C}} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) überein. Jedoch zeigte sich bei diesem Glaslot, dass es während der Probenpräparation zu einem Auflösen einer Kristallphase ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) kam, so dass sich dieses Lot vermutlich nicht für die Anwendung als HT-stabiles, korrosionsbeständiges Glaslot eignet.

Im Glassystem C zeigte das Glas C1 mit der geringsten Aluminiumoxidkonzentration die höchste Kristallisationsneigung und die Verdichtung des Glaslotes war nach Abschluss des Laserfügens nicht vollständig. Das Lot war mit großen Poren durchzogen. Die Gläser C5 und C6 zeigen dagegen eine nahezu vollständige Verdichtung. Glas C5 wurde innerhalb einer kurzen Zeitspanne (60 s) vollständig kristallisiert, während Glas C6 noch größere Mengen an amorpher Phase aufwies. Da das Glaslot C6 jedoch das beste Verdichtungsverhalten zeigte wurde das Lot bei Temperaturen von 935, 985 und 1135 °C kristallisiert. Durch die Erhöhung der Kristallisationstemperatur wurde eine vollständige Kristallisation des Lotes erzielt. Zusätzlich ist es möglich, die Prozesszeit für die Kristallisation von 60 auf 15 s zu senken. Die gebildeten Phasen waren ein Mischkristall aus Äkermanit und Gehlenit (AGSS) als Hauptkristallphase sowie geringe Konzentrationen des Mischkristalls aus Spinell und Gahnit (SGSS) sowie weiterhin Al_2O_3 und ZnO . Der AGSS-Mischkristall sind einkristalline Körner und an den Korngrenzen zwischen diesen Körnern befindet sich der SGSS-Mischkristall. An der Grenzfläche Al_2O_3 / Glas sind die AGSS-Kristalle kleiner als im Volumen, was auf eine bevorzugte Keimbildung an der Grenzfläche schließen lässt. Eine bevorzugte Orientierung wurde jedoch weder im AGSS noch in einer anderen kristallinen Phase beobachtet. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient stimmt mit dem von Al_2O_3 überein und sollte gemäß der zufälligen Orientierung der Kristalle isotrop sein, was vorteilhaft ist, um eine spannungsfreie Verbindung zu erhalten. Durch eine gezielte Variation der Glaszusammensetzung kann die Kristallisationsneigung in weiten Bereichen variiert und gezielt auf das Laserfügeverfahren

sowie den zu fügenden Werkstoff eingestellt werden kann und im Vergleich zu bisher verfügbaren Ofenloten können mit den neu entwickelten Lotzusammensetzungen weitere Vorteile erreicht werden:

- Senkung der Temperaturobergrenze im Lötprozess um ca. 30 %
- Verringerung der Lötprozesszeit
- Senkung des Gesamtenergieverbrauchs
- Verringerung der temperaturabhängigen Spannungen im Korund und im Saphir
- Senkung der Temperaturbelastung zu kapselnder Medien sowie Bauteile.

7. ABSTRACT

Alumina and sapphire are frequently used as housing materials, because they withstand high mechanical stress and can be used in extreme environments. For sealing these components materials are necessary, which have an adapted linear thermal expansion coefficient to corundum or sapphire ($\alpha = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) and can be used at operating temperatures up to 1100 °C. Sealing glasses which crystallized during the joining process are suitable for this purpose. The required high temperatures in conventional joining procedures are often not suitable for the encapsulation of temperature sensitive components. By contrast, using a laser joining technique, it is possible to restrict the heat-input only into the joining zone for a short period of time. The commercially available crystallizing sealing glasses do not crystallize completely during the joining processes and as a result, they cannot be used at the desired temperatures of 1100 °C. For this reason, rapidly crystallizing sealing glasses were developed in this work, which have adapted characteristics for the laser joining process. For this purpose, three glass systems were chosen, system A: BaO-TiO₂-SiO₂, system B: CaO-Al₂O₃-SiO₂ and system C: MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂. The SiO₂ concentrations in the systems B and C were kept low ($\leq 20 \text{ mol\%}$). To determine a suitable temperature-time profile for the laser joining process, the sintering and crystallization behavior were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and hot stage microscopy (HSM). Subsequently, wetting and joining experiments were carried out with the laser by using various corundum and sapphire capillary tubes.

It was found that the glass system A is not suitable for laser joining, since the stoichiometric composition crystallized too fast. A complete densification of the sealing glass is not possible. By increasing the SiO₂-content, the sintering behavior of the glass could be significantly improved. However, this results in a decrease of the linear coefficient of thermal expansion, so that the linear thermal coefficient of the base material and the sealing glass are too different.

The glasses from System B could be produced without crystallization despite the low SiO₂-content. The sintering and crystallization behavior of the glass B1 was better and hence only with this sealing glass, laser joining experiment were realized. The glass B1 shows a good

densification behavior and crystallized completely during the supplied temperature-time profile. During the joining process, the phases $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ and CaAl_2O_4 crystallized. The linear thermal expansion coefficient of the crystallized sealing glass ($\alpha_{100-900\text{ }^\circ\text{C}} = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) show a good agreement with the linear thermal expansion coefficient of alumina and sapphire ($\alpha_{100-900\text{ }^\circ\text{C}} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) match. However, this sealing glass corrode during the sample preparation with water. It was founded that the crystal phase ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) dissolved and so this sealing glass is not suitable for the use as a high-temperature stable and corrosion resistant sealing glass.

In glass system C, the glass C1 with the lowest alumina concentration showed the highest crystallization tendency. Nevertheless, during laser sealing, the densification was almost complete before crystallization occurred, however, still some fairly large pores were founded. The glasses C5 and C6 show an almost complete densification. Glass C6 was fully crystallized within a short period of time (60 s), while Glass C still showed notable quantities of amorphous phase.

Since the glass solder C6 showed the best densification and so the sealing glass was crystallized at temperatures of 935, 985 and 1135 °C. By increasing the crystallization temperature, a complete crystallization of the sealing glass could be achieved. In addition, it is possible to reduce the processing time for crystallization from 60 to 15 s. In the crystallized sealing glass, as main phases, solid solution of akermanite and gehlenite (AGSS) and low concentrations of the solid solution of spinel and gahnite (SGSS) as well as of Al_2O_3 and ZnO were detected. The AGSS solid solution consists of monocrystalline grains and at the grain boundaries, the SGSS solid solution occurs. At the Al_2O_3 / glass interface, the AGSS crystals are smaller than in bulk, indicating preferential nucleation at the interface. However, preferred orientations were not observed in either the AGSS or any other crystalline phase. The coefficient of thermal expansion is consistent with that of Al_2O_3 and should be isotropic according to the random orientation of the crystals, which is very advantageous for obtaining a stress-free compound.

In summary, it can be concluded that the crystallization tendency can be varied in a wide range and can be adjusted specifically to the laser joining process and the material to be joined by a specific variation of the glass composition. In comparison to previously available furnace sealing glasses can be achieved that the newly developed sealing glasses have the following advantages:

- decreasing of the upper temperature limit in the sealing process by approx. 30 %
- reduction of the sealing processing time
- reduction of the total energy consumption

- reduction of the temperature-dependent stresses in the corundum and sapphire
- Reduction of the temperature load on encapsulated media and components.

8. REFERENZEN

- [1] D G Georgiev, T Sultana, A Mian, et al. (2005) Laser Fabrication and Characterization of Sub-Millimeter Joints between Polyimide and Ti-Coated Borosilicate Glass; *J Mater Sci* (40), 5641-5647, Doi:10.1007/s10853-005-1291-6
- [2] T Nagaoka, Ki Kita, N Kondo (2015) Hot Corrosion of Al₂O₃ and SiC Ceramics by KCl-NaCl Molten Salt; *J Ceram Soc Jpn* (123), 685-689, Doi:10.2109/jcersj2.123.685
- [3] S Kasch, D Conrad, S Sändig (2014) High-Temperature Joining of Ceramics and Sapphire by Laser-Based Process; *J Ceram Sci Tech* (5), 269-274, Doi:10.4416/Jcst2014-00027
- [4] S Kasch, D Conrad, T Schmidt, H Müller (2015) Simultanes Hochtemperaturlöten Von Al₂O₃-Keramik Mittels Laserbasierten Prozessen; *Technische Keramische Werkstoffe*, 149. Ergänzungslieferung 1-30
- [5] A de Pablos-Martín, S Tismer, F Naumann, et al. (2015) Evaluation of the Bond Quality of Laser-Joined Sapphire Wafers Using a Fresnoite-Glass Sealant; *Microsyst Technol* (22), 207-214, Doi:10.1007/s00542-015-2459-x
- [6] M Schacht, N Boukis, E Dinjus (2000) Corrosion of Alumina Ceramics in Acidic Aqueous Solutions at High Temperatures and Pressures; *J Mater Sci* (35), 6251-6258, Doi:10.1023/a:1026714218522
- [7] T J Carneim, D J Green (2004) Mechanical Properties of Dry-Pressed Alumina Green Bodies; *J Am Ceram Soc* (84), 1405-1410, Doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00851.x
- [8] L J Neergaard, M B Nawaz (1998) Dry-Pressing Behavior of Silicone-Coated Alumina Powders; *Powder Technol* (98), 104-108, Doi:10.1016/s0032-5910(97)03390-1
- [9] H H D Lee (1992) Influence of Slip-Casting and Dry-Pressing on Structure Evolution of Alumina Compacts; *J Mater Sci* (27), 6673-6678, Doi:10.1007/bf01165953
- [10] C Kaya, S Blackburn (2005) Extrusion of Alumina Ceramic Tubes with Controlled Bends; *J Mater Sci* (40), 2007-2011, Doi:10.1007/s10853-005-1224-4
- [11] S T Lin, R M German (1994) Interaction between Binder and Powder in Injection Moulding of Alumina; *J Mater Sci* (29), 5207-5212, Doi:10.1007/bf01151118
- [12] W Liu, Z Xie, T Bo, X Yang (2011) Injection Molding of Surface Modified Powders with High Solid Loadings: A Case for Fabrication of Translucent Alumina Ceramics; *J Eur Ceram Soc* (31), 1611-1617, Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.003
- [13] A L B Dotta, C A Costa, M C M Farias (2017) Tribological Behavior of Alumina Obtained by Low-Pressure Injection Molding Using Factorial Design; *Tribol Int* (114), 208-220, Doi:10.1016/j.triboint.2017.04.015

-
- [14] G Tari, J M F Ferreira, A T Fonseca (1999) Influence of Particle Size and Particle Size Distribution on Drying-Shrinkage Behaviour of Alumina Slip Cast Bodies; *Ceram Int* (25), 577-580, Doi:10.1016/s0272-8842(98)00068-6
- [15] A M Murfin, J G P Binner (1998) Thermally Enhanced Slip Casting of Alumina Ceramics; *Ceram Int* (24), 597-603, Doi:10.1016/s0272-8842(97)00062-x
- [16] G Tari, J M F Ferreira, O Lyckfeldt (1998) Influence of the Stabilising Mechanism and Solid Loading on Slip Casting of Alumina; *J Eur Ceram Soc* (18), 479-486, Doi:10.1016/s0955-2219(97)00159-3
- [17] Y Takao, T Hotta, M Naito, N Shinohara, M Okumiya, K Uematsu (2002) Microstructure of Alumina Compact Body Made by Slip Casting; *J Eur Ceram Soc* (22), 397-401, Doi:10.1016/s0955-2219(01)00307-7
- [18] M P Albano, L B Garrido (2005) Influence of the Slip Composition on the Properties of Tape-Cast Alumina Substrates; *Ceram Int* (31), 57-66, Doi:10.1016/j.ceramint.2004.03.035
- [19] S Graça, V Trabadelo, A Neels, et al. (2014) Influence of Mosaicity on the Fracture Behavior of Sapphire; *Acta Mater* (67), 67-80, Doi:10.1016/j.actamat.2013.12.004
- [20] M S Akselrod, F J Bruni (2012) Modern Trends in Crystal Growth and New Applications of Sapphire; *J Cryst Growth* (360), 134-145, Doi:10.1016/j.jcrysgr.2011.12.038
- [21] F Barvinschi, J L Santailier, T Duffar, H Le Gal (1999) Modelling of Verneuil Process for the Sapphire Crystal Growth; *J Cryst Growth* (198), 239-245, Doi: 10.1016/S0022-0248(98)01240-8
- [22] T Lian-an, W Wen, L Shou-hong, Z Shou-Qing (1985) The Efg Growth of Sapphire Single Crystals; *Prog Cryst Growth Charact* (11), 351-356, Doi:10.1016/0146-3535(85)90018-8
- [23] V A Borodin, T A Steriopol, V A Tatarchenko, L I Chernyshova, T N Yalovets (1985) Production of Sapphire Tubes for High-Pressure Sodium Lamps Using the Stepanov Method at High-Rates of Growth; *Cryst Res Technol* (20), 159-166, Doi:DOI 10.1002/crat.2170200208
- [24] P A Gurjiyants, M Y Starostin, V N Kurlov, F Theodore, J Delepine (1999) Effect of Growth Conditions on the Strength of Shaped Sapphire; *J Cryst Growth* (198), 227-231, Doi:Doi 10.1016/S0022-0248(98)01131-2
- [25] V N Kurlov, F Theodore (1999) Growth of Sapphire Crystals of Complicated Shape; *Cryst Res Technol* (34), 293-300, Doi:10.1002/(sici)1521-4079(199903)34:3<293::aid-crat293>3.0.co;2-i
- [26] F Döhler, S Kasch, T Schmidt, C Rüssel (2016) Sealing of Alumina Using a CO₂ Laser and a Rapidly Crystallizing Glass; *J Mater Process Technol* (233), 206-211, Doi:10.1016/j.jmatprotec.2016.02.020
- [27] F Döhler, T Zscheckel, S Kasch, T Schmidt, C Rüssel (2017) A Glass in the CaO/MgO/Al₂O₃/SiO₂ System for the Rapid Laser Sealing of Alumina; *Ceram Int* (43), 4302-4308, Doi:10.1016/j.ceramint.2016.12.073
- [28] F Döhler, T Zscheckel, S Kasch, T Schmidt, C Rüssel (2017) Phase Formation and Microstructure During Laser Sintering and Crystallization of a 4.2 MgO·5.0 ZnO·44.1 CaO·26.7 Al₂O₃·20.0 SiO₂ Glass; *J Mater Sci* (52), 9344-9354, Doi:10.1007/s10853-017-1151-1

-
- [29] A de Pablos-Martín, M Ebert, C Patzig, et al. (2014) Laser Welding of Sapphire Wafers Using a Thin-Film Fresnoite Glass Solder; *Microsyst Technol* (21), 1035-1045, Doi:10.1007/s00542-014-2398-y
- [30] VK Sysoev, BN Planida, AA Verlan, et al. (2012) Laser Welding of Quartz Glass Workpieces; *Glass Ceram* (68), 389-392, Doi:10.1007/s10717-012-9397-1
- [31] RM Carter, J Chen, JD Shephard, RR Thomson, DP Hand (2014) Picosecond Laser Welding of Similar and Dissimilar Materials; *Appl Opt* (53), 4233-4238, Doi:10.1364/AO.53.004233
- [32] L Pohl, P von Witzendorff, E Chatzizyrlı, O Suttman, L Overmeyer (2016) CO₂ Laser Welding of Glass: Numerical Simulation and Experimental Study; *Int J of Adv Manuf Techn* (90), 397-403, Doi:10.1007/s00170-016-9314-9
- [33] N Lorenz, S Millar, M Desmulliez, DP Hand (2011) Hermetic Glass Frit Packaging in Air and Vacuum with Localized Laser Joining; *J Micromech Microeng* (21), 045039, Doi:10.1088/0960-1317/21/4/045039
- [34] M Kerstan, C Rüssel (2011) Barium Silicates as High Thermal Expansion Seals for Solid Oxide Fuel Cells Studied by High-Temperature X-Ray Diffraction (HT-XRD); *J Power Source* (196), 7578-7584, Doi:10.1016/j.jpowsour.2011.04.035
- [35] P A Lessing (2007) A Review of Sealing Technologies Applicable to Solid Oxide Electrolysis Cells; *J Mater Sci* (42), 3465-3476, Doi:10.1007/s10853-006-0409-9
- [36] M K Mahapatra, K Lu (2010) Seal Glass for Solid Oxide Fuel Cells; *J Power Source* (195), 7129-7139, Doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.003
- [37] M K Mahapatra, K Lu (2010) Glass-Based Seals for Solid Oxide Fuel and Electrolyzer Cells - a Review; *Mat Sci Eng R* (67), 65-85, Doi:10.1016/j.mser.2009.12.002
- [38] M D Dolan, S T Misture (2007) Development of an Improved Devitrifiable Fuel Cell Sealing Glass; *J Electrochem Soc* (154), B700, Doi:10.1149/1.2737664
- [39] A Flügel, M D Dolan, A K Varshneya, et al. (2007) Development of an Improved Devitrifiable Fuel Cell Sealing Glass; *J Electrochem Soc* (154), B601, Doi:10.1149/1.2728291
- [40] C Lara, M Pascual, M Prado, A Duran (2004) Sintering of Glasses in the System Ro-Al₂O₃-BaO-SiO₂ (R=Ca, Mg, Zn) Studied by Hot-Stage Microscopy; *Solid State Ionics* (170), 201-208, Doi:10.1016/j.ssi.2004.03.009
- [41] C Thieme, C Rüssel (2014) Cobalt Containing Crystallizing Glass Seals for Solid Oxide Fuel Cells - a New Strategy for Strong Adherence to Metals and High Thermal Expansion; *J Power Source* (258), 182-188, Doi:10.1016/j.jpowsour.2014.02.024
- [42] S T Reis, M J Pascual, R K Brow, C S Ray, T Zhang (2010) Crystallization and Processing of SOFC Sealing Glasses; *J Non-Cryst Solids* (356), 3009-3012, Doi:10.1016/j.jnoncrsol.2010.02.028
- [43] F-D Börner, W Lippmann, A Hurtado (2010) Laser-Joined Al₂O₃ and ZrO₂ Ceramics for High-Temperature Applications; *J Nucl Mater* (405), 1-8, Doi:10.1016/j.jnucmat.2010.07.020
- [44] F-D Börner, W Lippmann, A Hurtado (2014) Laserfügen Dichter Keramik/Glas-Verbunde für den Einsatz in Keramischen Wärmerohren; *Chem Ing Tech* (86), 1769-1778, Doi:10.1002/cite.201400016

-
- [45] F-D Börner, W Lippmann, A Hurtado, B Schön (2014) Glasses for Laser Joining of Zirconia Ceramics; *J Eur Ceram Soc* (34), 765-772, Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.09.019
- [46] M Herrmann, W Lippmann, A Hurtado (2014) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Based Glass-Ceramic Fillers for the Laser-Supported Joining of SiC; *J Eur Ceram Soc* (34), 1935-1948, Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.019
- [47] M Herrmann, K Schonfeld, H Klemm, W Lippmann, A Hurtado, A Michaelis (2014) Laser-Supported Joining of SiC-Fiber/SiC Ceramic Matrix Composites Fabricated by Precursor Infiltration; *J Eur Ceram Soc* (34), 2913-2924, Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.016
- [48] D Faidel, W Behr, S Groß, U Reisgen (2010) Glass Sealing Materials and Laser Joining Process Development for Fuel Cell Stack Manufacturing. Glaslot- Und Laserfügeprozessentwicklung Für Die Brennstoffzellenfertigung; *Materialwiss Werkstofftech* (41), 914-924, Doi:10.1002/mawe.201000685
- [49] B Ilchner, R F Singer *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik - Eigenschaften, Vorgänge, Technologien.* Springer
- [50] AH Fritz, G Schulze (2010) *Fertigungstechnik.* Springer
- [51] E Westkämper, H-Jr Warnecke (2010) *Einführung in die Fertigungstechnik.* Vieweg Teubner
- [52] H Salmang, H Scholze (2007) *Keramik.* Springer-Verlag
- [53] J Broukal (1966) Thermische Entglasbare Glaslote; *Silicatechnik* (17), 242 - 248
- [54] W Hinz, G Solow (1962) Bemerkungen zu Entglasenden Verbindungsgläser; *Silicatechnik* (13), 272 - 277
- [55] M Kerstan, M Müller, C Rüssel (2014) High Temperature Thermal Expansion of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, and $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ Studied by High-Temperature X-Ray Diffraction (HT-XRD); *Solid State Sci* (38), 119-123, Doi:10.1016/j.solidstatesciences.2014.10.010
- [56] M Kerstan, C Thieme, M Grosch, M Müller, C Rüssel (2013) $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and the Solid Solution Series $\text{BaZn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ ($0 < x \leq 2$) as High Temperature Seals for Solid Oxide Fuel Cells Studied by High-Temperature X-Ray Diffraction and Dilatometry; *J Solid State Chem* (207), 55-60, Doi:10.1016/j.jssc.2013.09.003
- [57] J Broukal (1962) Beitrag Zur Untersuchung Der in Der Vakuumtechnik Verwendeten Sondergläser; *Silicatechnik* (13), 428 - 433
- [58] I W Donald (1993) Preparation, Properties and Chemistry of Glass-Ceramic-to-Metal and Glass-Ceramic-to-Metal Seals and Coatings; *J Mater Sci* (28), 2841-2886, Doi: 10.1007/Bf00354689
- [59] H Khedim, H Nonnet, FO Méar (2012) Development and Characterization of Glass-Ceramic Sealants in the $(\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3)$ System for Solid Oxide Electrolyzer Cells; *J Power Source* (216), 227-236, Doi:10.1016/j.jpowsour.2012.05.041
- [60] C Thieme, M Schlesier, E Oji Dike, C Rüssel (2017) Variable Thermal Expansion of Glass-Ceramics Containing $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; *Sci Rep* (7), 3344, Doi:10.1038/s41598-017-03132-x

-
- [61] M Kerstan, M Müller, C Rüssel (2011) Binary, Ternary and Quaternary Silicates of CaO, BaO and ZnO in High Thermal Expansion Seals for Solid Oxide Fuel Cells Studied by High-Temperature X-Ray Diffraction (HT-XRD); *Mater Res Bull* (46), 2456-2463, Doi:10.1016/j.materresbull.2011.08.031
- [62] N H Menzler, M Bram, H P Buchkremer, D Stöver (2003) Development of a Gastight Sealing Material for Ceramic Components; *J Eur Ceram Soc* (23), 445-454, Doi:10.1016/s0955-2219(02)00097-3
- [63] E M Rabinovich (1985) Review Preparation of Glass by Sintering; *J Mater Sci* (20), 4259 - 4297
- [64] J W Fergus (2005) Sealants for Solid Oxide Fuel Cells; *J Power Source* (147), 46-57, Doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.002
- [65] G Habenicht (2009) Kleben- Grundlagen, Technologie, Anwendungen, Springer
- [66] H I H Lüth Festkörperphysik - Einführung Und Grundlagen. Springer
- [67] W Vogel (1992) Glaschmie. Springer
- [68] G Gottstein (2007) Physikalische Grundlagen der Materialkunde. Springer
- [69] W Weißbach, M Dahms, C Jaroschek (2015) Werkstoffkunde - Strukturen, Eigenschaften, Prüfung. Springer Vieweg
- [70] J Rösler, H Harders, M Bäker (2012) Mechanisches Verhalten Der Werkstoffe. Springer Vieweg
- [71] U Chowdhry, A W Sleight (1987) Ceramic Substrates for Microelectronic Packaging; *Annual Review of Materials Science* (17), 323-340
- [72] I Avramov, E D Zanotto, M O Prado (2003) Glass-Forming Ability Versus Stability of Silicate Glasses. II. Theoretical Demonstration; *J Non-Cryst Solids* (320), 9-20, Doi:10.1016/s0022-3093(03)00081-4
- [73] S Takahashi, D R Neuville, H Takebe (2015) Thermal Properties, Density and Structure of Peralcalic and Peraluminous CaO-Al₂O₃-SiO₂ Glasses; *J Non-Cryst Solids* (411), 5-12, Doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.019
- [74] D R Neuville, L Cormier, D Massiot (2006) Al Coordination and Speciation in Calcium Aluminosilicate Glasses: Effects of Composition Determined by ²⁷Al-Mas NMR and Raman Spectroscopy; *Chem Geol* (229), 173-185, Doi:10.1016/j.chemgeo.2006.01.019
- [75] L Cormier, D R Neuville, G Calas (2005) Relationship between Structure and Glass Transition Temperature in Low-Silica Calcium Aluminosilicate Glasses: The Origin of the Anomaly at Low Silica Content; *J Am Ceram Soc* (88), 2292-2299, Doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00428.x
- [76] L Hennet, J W E Drewitt, D R Neuville, et al. (2016) Neutron Diffraction of Calcium Aluminosilicate Glasses and Melts; *J Non-Cryst Solids* (451), 89-93, Doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.018
- [77] S K Lee, J F Stebbins (2000) The Structure of Aluminosilicate Glasses: High-Resolution ¹⁷O and ²⁷Al Mas and 3qmas Nmr Study; *J Phys Chem B* (104), 4091-4100, Doi:10.1021/jp994273w
- [78] L Cormier, D R Neuville, G Calas (2000) Structure and Properties of Low-Silica Calcium Aluminosilicate Glasses; *J Non-Cryst Solids* (274), 110-114, Doi:10.1016/S0022-3093(00)00209-X

-
- [79] G S Henderson, D R Neuville, L Cormier (2009) An O K-Edge Xanes Study of Glasses and Crystals in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ (Cas) System; Chem Geol (259), 54-62, Doi:10.1016/j.chemgeo.2008.08.023
- [80] P F McMillan, W T Petuskey, B Coté, D Massiot, C Landron, J-P Coutures (1996) A Structural Investigation of CaO-Al₂O₃ Glasses Via ²⁷Al MAS-NMR; J Non-Cryst Solids (195), 261-271, Doi:10.1016/0022-3093(95)00536-6
- [81] D R Neuville, G S Henderson, L Cormier, D Massiot (2010) The Structure of Crystals, Glasses, and Melts Along the CaO-Al₂O₃ Join: Results from Raman, Al L- and K-Edge X-Ray Absorption, and ²⁷Al NMR Spectroscopy; Am Mineralogist (95), 1580-1589, Doi:10.2138/am.2010.3465
- [82] J E Shelby (1985) Formation and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses; J Am Ceram Soc (68), 155-158, Doi:10.1111/j.1151-2916.1985.tb09656.x
- [83] G Y Onoda, S D Brown (1970) Low-Silica Glasses Based on Calcium Aluminates; J Am Ceram Soc (53), 311-316, Doi:10.1111/j.1151-2916.1970.tb12114.x
- [84] P L Higby, R J Ginther, I D Aggarwal, E J Friebele (1990) Glass-Formation and Thermal-Properties of Low-Silica Calcium Aluminosilicate Glasses; J Non-Cryst Solids (126), 209-215, Doi:10.1016/0022-3093(90)90821-3
- [85] J K Mackenzie, R Shuttleworth (1949) A Phenomenological Theory of Sintering; Proc Phys Soc London, Sect B (62), 833-852, Doi:10.1088/0370-1301/62/12/310
- [86] S-J L Kang (2005) Sintering -Densification, Grain Growth, and Microstructure. Elsevier
- [87] M N Rahaman (2003) Ceramic Processing and Sintering. CRC Press
- [88] M O Prado, C Fredericci, E D Zanotto (2002) Glass Sintering with Concurrent Crystallisation. Part 2. Nonisothermal Sintering of Jagged Polydispersed Particles; Phys Chem Glasses (43), 215-223
- [89] G W Scherer (1977) Sintering of Low-Density Glasses: I, Theory; J Am Ceram Soc (60), 236-239, Doi:10.1111/j.1151-2916.1977.tb14114.x
- [90] M O Prado, M L F Nascimento, E D Zanotto (2008) On the Sinterability of Crystallizing Glass Powders; J Non-Cryst Solids (354), 4589-4597, Doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.006
- [91] M O Prado, E D Zanotto (2002) Glass Sintering with Concurrent Crystallization; C R Chim (5), 773-786, Doi:10.1016/s1631-0748(02)01447-9
- [92] E D Zanotto, M O Prado (2001) Isothermal Sintering with Concurrent Crystallisation of Monodispersed and Polydispersed Glass Particles. Part 1; Phys Chem Glasses (42), 191-198
- [93] J E Shelby (2005) Introduction to Glass Science and Technology. RSC
- [94] H Scholze (1988) Glas - Natur, Struktur Und Eigenschaften, Springer
- [95] N Karpukhina, R G Hill, R V Law (2014) Crystallisation in Oxide Glasses - a Tutorial Review; Chem Soc Rev (43), 2174-2186, Doi:10.1039/c3cs60305a
- [96] K Thieme, C Rüssel (2014) Nucleation Inhibitors-the Effect of Small Concentrations of Al₂O₃, La₂O₃ or TiO₂ on Nucleation and Crystallization of Lithium Disilicate; J Eur Ceram Soc (34), 3969-3979, Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.008

-
- [97] C S Ray, D E Day (1996) Identifying Internal and Surface Crystallization by Differential Thermal Analysis for the Glass-to-Crystal Transformations; *Thermochim Acta* (280), 163-174, Doi:10.1016/0040-6031(95)02640-1
- [98] C S Ray, Q Yang, W-H Huang, D E Day (1996) Surface and Internal Crystallization in Glasses as Determined by Differential Thermal Analysis; *J Am Ceram Soc* (79), 3155-3160, Doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08090.x
- [99] C S Ray, T Zhang, S T Reis, R K Brow (2007) Determining Kinetic Parameters for Isothermal Crystallization of Glasses; *J Am Ceram Soc* (90), 769-773, Doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01478.x
- [100] M Merlini, M Gemmi, G Artioli (2005) Thermal Expansion and Phase Transitions in Åkermanite and Gehlenite; *Physics and Chemistry of Minerals* (32), 189-196, Doi:10.1007/s00269-005-0458-7
- [101] M Merlini, M Gemmi, G Cruciani, G Artioli (2007) High-Temperature Behaviour of Melilite: In Situ X-Ray Diffraction Study of Gehlenite-Åkermanite-Na Melilite Solid Solution; *Physics and Chemistry of Minerals* (35), 147-155, Doi:10.1007/s00269-007-0206-2
- [102] I P Swainson, M T Dove, W W Schmahl, A Putnis (1992) Neutron Powder Diffraction Study of the Åkermanite-Gehlenite Solid-Solution Series; *Physics and Chemistry of Minerals* (19), 185-195
- [103] A G Kalampounias, N K Nasikas, Y Pontikes, G N Papatheodorou (2012) Thermal Properties of Calcium Aluminate $x\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ Glasses; *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B* (53), 205-209
- [104] R C C Monteiro, F P Glasser, E E Lachowski (1989) Crystallization of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and $\text{CaO}-\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (M=Mg, Zn) Glasses; *J Mater Sci* (24), 2839-2844, Doi:10.1007/bf02385635
- [105] M M Sebdani, J C Mauro, M M Smedskjaer (2015) Effect of Divalent Cations and SiO_2 on the Crystallization Behavior of Calcium Aluminate Glasses; *J Non-Cryst Solids* (413), 20-23, Doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.01.019
- [106] M Tiegel, R Hosseinabadi, S Kuhn, A Herrmann, C Rüssel (2015) Young's Modulus, Vickers Hardness and Indentation Fracture Toughness of Alumino Silicate Glasses; *Ceram Int* (41), 7267-7275, Doi:10.1016/j.ceramint.2015.01.144
- [107] E R Myers, V Heine, M T Dove (1998) Thermodynamics of Al/Al Avoidance in the Ordering of Al/Si Tetrahedral Framework Structures; *Physics and Chemistry of Minerals* (25), 457-464, Doi:10.1007/s002690050136
- [108] L E Marques, A M C Costa, M C Crovace, ACM Rodrigues, AA Cabral, L Pinckney (2015) Influence of Particle Size on Nonisothermal Crystallization in a Lithium Disilicate Glass; *J Am Ceram Soc* (98), 774-780, Doi:10.1111/jace.13380
- [109] W Y Li, B S Mitchell (1999) Nucleation and Crystallization in Calcium Aluminate Glasses; *J Non-Cryst Solids* (255), 199-207, Doi:10.1016/S0022-3093(99)00415-9
- [110] C Lara, M J Pascual, A Durán (2004) Glass-Forming Ability, Sinterability and Thermal Properties in the Systems $\text{RO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ (R=Mg, Zn); *J Non-Cryst Solids* (348), 149-155, Doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.140
- [111] W Lippmann, J Knorr, R Wolf, et al. (2004) Laser Joining of Silicon Carbide—a New Technology for Ultra-High Temperature Resistant Joints; *Nucl Eng Des* (231), 151-161, Doi:10.1016/j.nucengdes.2004.03.002

-
- [112] J Knorr, W Lippmann, A M Reinecke, R Wolf, A Kerber, A Wolter (2008) SiC Encapsulation of (V)HTR Components and Waste by Laser Beam Joining of Ceramics; Nucl Eng Des (238), 3129-3135, Doi:10.1016/j.nucengdes.2008.01.022
- [113] M M Sebdani, J C Mauro, L R Jensen, M M Smedskjaer (2015) Structure-Property Relations in Calcium Aluminate Glasses Containing Different Divalent Cations and SiO₂; J Non-Cryst Solids (427), 160-165, Doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.047
- [114] F Engström, D Adolfsson, C Samuelsson, Å Sandström, B Björkman (2013) A Study of the Solubility of Pure Slag Minerals; Miner Eng (41), 46-52, Doi:10.1016/j.mineng.2012.10.004
- [115] D Adolfsson, F Engstrom, R Robinson, B Bjorkman (2011) Cementitious Phases in Ladle Slag; Steel Res Int (82), 398-403, Doi:10.1002/srin.201000176
- [116] D Adolfsson, R Robinson, F Engstrom, B Bjorkman (2011) Influence of Mineralogy on the Hydraulic Properties of Ladle Slag; Cem Concr Res (41), 865-871, Doi:10.1016/j.cemconres.2011.04.003
- [117] M Kerstan, M Müller, C Rüssel (2012) Thermal Expansion of Ba₂ZnSi₂O₇, BaZnSiO₄ and the Solid Solution Series BaZn_{2-x}Mg_xSi₂O₇ (0 ≤ x ≤ 2) Studied by High-Temperature X-Ray Diffraction and Dilatometry; J Solid State Chem (188), 84-91, Doi:10.1016/j.jssc.2012.01.055
- [118] H Boysen, M Lerch, A Stys, A Senyshyn (2007) Structure and Oxygen Mobility in Mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃): A High-Temperature Neutron Powder Diffraction Study; Acta Crystallogr B (63), 675-682, Doi:10.1107/S0108768107030005
- [119] D Taylor (1991) Thermal-Expansion Data .15. Complex Oxides with the Leucite Structure and Frameworks Based on 6-Membered Rings of Tetrahedra; British Ceramic Transactions and Journal (90), 197-204
- [120] D Taylor (1984) Thermal-Expansion Data .3. Sesquioxides, M₂O₃, with the Corundum and the A-, B- and C-M₂O₃ Structures; Transactions and Journal of the British Ceramic Society (83), 92-98
- [121] D Taylor (1984) Thermal-Expansion Data .1. Binary Oxides with the Sodium-Chloride and Wurtzite Structures, MO; Transactions and Journal of the British Ceramic Society (83), 5-9
- [122] D Taylor (1985) Thermal-Expansion Data .7. Complex Oxides, AB₂O₄; Transactions and Journal of the British Ceramic Society (84), 149-153

9. ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS

Abbildung 1: Einteilung der Fügeverfahren nach DIN8583.....	4
Abbildung 2: Vergleich der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur von glasigen und kristallisierenden Glasloten nach [53].	6
Abbildung 3: Einteilung der verschiedenen Glaslote.....	7
Abbildung 4: Schematische Darstellung der quasisimultanen Erwärmung [4].	8
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Erwärmungskonzepts der simultanen Erwärmung [4].....	9
Abbildung 6: Schematische Darstellung der potentiellen Energie eines zweiatomigen Moleküls aufgetragen über den Atomabstand [68].	11
Abbildung 7: Glasbildungsbereich im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [82].	13
Abbildung 8: (a) Zwei mögliche Strömungsfelder für viskoses Sintern von Kugeln sind dargestellt. (b) Simulationen mit Finiten Elementen Analyse zeigen, dass das Strömungsfeld auf der rechten Seite realistischer ist [87].	15
Abbildung 9: Zwei sphärische Partikel im Anfangsstadium des Sintern [63].	16
Abbildung 10: Grundzelle des Scherer Modell [89].	17
Abbildung 11: TTT-Diagramm für die Kristallisation eines Glases [87].	18
Abbildung 12: Einfluss der Temperatur auf die Keimbildungsrate und Kristallwachstumsgeschwindigkeit eines Glases [93].	19
Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Erhitzungsmikroskops.	25
Abbildung 14: Emissionsgrad in Abhängigkeit der Temperatur von Al_2O_3 -Keramik und Saphir.	28
Abbildung 15: Schematische Darstellung der Strahlformungselemente zur Einkopplung in einen Kegelspiegel (rechts) und der Strahlformung am Kegelspiegel zur Einstellung der Höhe der Lasereinwirkzone h (links).	29
Abbildung 16: Versuchsanordnung zur Adaption an verschiedene CO_2 -Laserstrahlquellen und -systeme (wahlweise 200 W Lasersystem der Fa. Synrad, 1,2 kW FEHA- System bzw. 3,5 kW Lasersystem ROFIN SINAR) am Portalsystem (Fa.	

Stiefelmayer) mit integriertem Pyrometer zur Temperaturmessung und einer Videokamera zur Prozessbeobachtung.	29
Abbildung 17: Versuchsanordnung mittels Scannersystem (wahlweise 200 W Lasersystem der Fa. Synrad, 1,2 kW FEHA-System).	30
Abbildung 18: Prozessablauf der Fügeversuche.	31
Abbildung 19: Temperatur-Zeit-Profil der Laserfügeversuche.	32
Abbildung 20: Zweilochkapillarröhrchen mit Glaslot B1 (a) vor (b) während des Sintern (c) während der Kristallisation und (d) nach dem Laserfügeprozess.	33
Abbildung 21: Fügeuntersuchungen anhand einer Steckverbindung (\varnothing_{A1} 5mm, \varnothing_{I1} 3mm, \varnothing_{A2} 2,7mm, \varnothing_{I2} 1,5mm).	33
Abbildung 22: Saphirkapillare mit Glaslot C6 (a) vor (b) während des Sintern (c) während der Kristallisation und (d) nach dem Laserfügeprozess; weitere Optimierung erforderlich.	33
Abbildung 23: DSC Profile der Gläser A1 bis A3 (Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min; Korngröße < 40 μm).	37
Abbildung 24: Erhitzungsmikroskopie der Gläser A2 und A3 (Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min; Korngröße < 40 μm).	39
Abbildung 25: REM-Aufnahmen des Glaslotes A2 nach den Laserfügen bei $T_s = 790\text{ }^\circ\text{C}$ für 60 s; $T_c = 830\text{ }^\circ\text{C}$ für 60 s.	40
Abbildung 26: Vergleich der DSC und HSM-Ergebnisse des Glases B1 (Korngröße < 40 μm , Aufheizrate: 5 K/min).	42
Abbildung 27: Vergleich der DSC und HSM-Ergebnisse des Glases B2 (Korngröße < 40 μm , Aufheizrate: 5 K/min).	43
Abbildung 28: Dilatometrie der Gläser B1 und B2.	44
Abbildung 29: Dilatometrie der kristallisierten Gläser B1 und B2.	44
Abbildung 30: DSC-Profile des Glases B1 der Korngrößenfraktionen 0-40 μm und 63-100 μm für verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten ($\beta = 2, 5, 10, 15, 20$ K/min).	45
Abbildung 31: Aktivierungsenergie zur Kristallisation (E_a) in Abhängigkeit von der Korngröße (0-40 μm , 63-100 μm).	47
Abbildung 32: Bestimmung des Kristallisationsgrads zur Ermittlung des Avramikoeffizienten[99].	48
Abbildung 33: Ozawa-Plot zur Bestimmung des Avramikoeffizienten von Glas B1 (Korngröße 0-40 μm).	48

Abbildung 34: DSC-Profile des Glases B1 für verschiedene Korngrößenfraktionen ($\beta = 10$ K/min).....	50
Abbildung 35: Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit von der Korngröße ($\beta = 10$ K/min).	51
Abbildung 36: Vergleich des thermischen Ausdehnungsverhaltens verschiedener Korngrößenfraktionen des Glases B1 mit Korund.	52
Abbildung 37: Röntgendiffraktogramme verschiedener Korngrößenfraktionen des Glases B1 ($T_s = 890$ °C; $T_c = 940$ °C bzw. 990 °C)	54
Abbildung 38: Röntgendiffraktogramme des Glases B1 für unterschiedliche Haltezeiten (1 h, 3 h, 80 h).....	55
Abbildung 39: Thermisches Ausdehnungsverhalten des kristallisierten Glases B1 in Abhängigkeit von der Haltezeit (Korngröße < 40 μm ; $T_s = 890$ °C, $t_s = 2$ h, T_c $= 990$ °C, $t_c = 1, 3, 80$ h).....	56
Abbildung 40: Lasergefügtes Zweilochkapillarröhrchen ($T_s = 890$ °C für 60 s, $T_c = 940$ bzw. 990 °C für 60 s).	58
Abbildung 41: kristallisiertes Glaslot B1($T_s = 890$ °C für 60 s, $T_c = 990$ °C für 60 s; Aufheizgeschwindigkeit 100 K/min) nach Politur mit Wasser.	58
Abbildung 42: Röntgendiffraktogramme des Glas B1 nach dem Laserfügen ($T_{DB} = 450$ °C, $T_s = 890$ °C, $T_c = 1000$ °C).	59
Abbildung 43: REM-Aufnahmen des laserkristallisierten Glaslotes B1 ($T_{DB} = 450$ °C, $T_s =$ 890 °C für 60 s, $t_c = 1000$ °C).	61
Abbildung 44: REM-Aufnahmen und EDXS-Mappings des laserkristallisierten Glaslotes B1 (Aufheizrate: 100 K/min; $T_{DB} = 450$ °C, $T_s = 890$ °C für 60 s, $T_c = 1000$ °C für 60 s, 90s bzw. 120 s).....	63
Abbildung 45: REM-Aufnahmen und EDXS-Mappings des laserkristallisierten Glaslotes B1 (Aufheizrate: 1000 K/min; $T_{DB} = 450$ °C, $T_s = 890$ °C für T_0 s, $t_c = 1000$ °C für 60 s, 90s bzw. 120 s).	64
Abbildung 46: REM-Aufnahmen des Glaslotes B1 nach dem Laserfügen bei $T_s = 890$ °C für 60 s; $T_c = 1000$ °C für 90 s (Aufheizrate 100 K/min).	65
Abbildung 47: EBSD-Muster von Punktmessungen der verschiedenen Phasen aus Abbildung 46; 1) Al_2O_3 2) $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 3) $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ 4) CaAl_2O_4	66
Abbildung 48: DSC-Profile der Gläser C1, C5 und C6 (Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min; Körngröße < 40 μm).	68

Abbildung 49: HSM-Ergebnisse des Gläser C1, C5, C6 (Korngröße < 40 µm, Aufheizrate: 5 K/min).....	69
Abbildung 50: Thermisches Ausdehnungsverhalten der Gläser C1, C5 und C6.....	70
Abbildung 51: Thermisches Ausdehnungsverhalten der kristallisierten Gläser C1, C5 und C6.	71
Abbildung 52: DSC-Profile der Gläser C1, C5 und C6 für die Aufheizraten 2 K/min, 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min.....	72
Abbildung 53: Aktivierungsenergie zur Kristallisation (E_a) für die Gläser C1, C5, C6 (Korngröße < 40 µm).....	73
Abbildung 54: REM-Aufnahmen der Glaslote C1, C5 und C6 nach den Laserfügen bei $T_s = 890\text{ °C}$ für 60 s; $T_c =$ Glas C1: 945 °C ; Glas C5: 950 °C ; Glas C6: 935 °C für 60 s.....	74
Abbildung 55: Röntgendiffraktogramme der laserkristallisierten Glaslote C1, C5 und C6 ($T_s = 890\text{ °C}$ für 60 s; $T_c = T_c$ des jeweiligen Glaslotes für 60 s).....	75
Abbildung 56: REM-Aufnahmen und EDXS-Mappings der laserkristallisierten Glaslote C1, C5 und C6 ($T_s = 890\text{ °C}$ für 60 s; $T_c = 940\text{ °C}$ (C1), 945 °C (C5) bzw. 935 °C (C6) für 60 s).	76
Abbildung 57: REM-Aufnahmen von Querschliffen des lasergefügt Glas C6, welche bei $T_c = 935, 985$ und 1135 °C für 60 s kristallisiert wurden.....	77
Abbildung 58: Röntgendiffraktogramme des Glases C6 nach dem Laserfügen ($\beta = 500\text{ K/min}$).....	78
Abbildung 59: Elementverteilung des laser-kristallisierten Glases C6 zur Al_2O_3 -Substrat Grenzfläche (gesintert bei $T_s = 890\text{ °C}$ für $t_s = 60\text{ s}$ und anschließend kristallisiert bei $T_c = 985\text{ °C}$ for $t_c = 60\text{ s}$).	79
Abbildung 60: EBSD-Ergebnisse des gleichen Bereiches wie in Abbildung 59 a) Phasen + IQ-Map, zeigen die Phasenverteilung, nur zuverlässlich indizierbaren Muster mit einen $CI > 0.1$ werden gezeigt; b), c) und d) zeigen IPF+IQ-Maps der Phasen: b) AGSS, c) Korund, d) SGSS.....	80
Abbildung 61: Elementverteilungen der Grenzfläche von kristallisierten Glaslot C6 und Korundröhrchen ($T_s = 890\text{ °C}$ für $t_s = 60\text{ s}$ und anschließend kristallisiert bei $T_c = 1135\text{ °C}$ für $t_c = 60\text{ s}$).	81
Abbildung 62: EBSD-Ergebnisse des gleichen Bereiches wie in Abbildung 59 a) Phasen + IQ-Map, zeigen die Phasenverteilung, nur zuverlässlich indizierbaren Muster	

mit einen CI >0.1 werden gezeigt; b), c) und d) zeigen IPF+IQ-Maps der Phasen: b) AGSS, c) Korund, d) SGSS	82
Abbildung 63: Vergrößerung der Korngrenzen zwischen des AGSS-Mischkristallen mittels REM (Probe: $T_s=890\text{ °C}$ für 60 s; $T_c=985\text{ °C}$ für 60 s).....	83
Abbildung 64: Elementverteilung an den Korngrenzen und dazugehörige Phasen+IQ Maps und IPF+IQ-maps. Glaskeramik nach den Laserfügen ($T_s = 890\text{ °C}$ für $t_s = 60\text{ s}$; $T_c = 1135\text{ °C}$ für $t_c = 60\text{ s}$).....	84
Abbildung 65: Thermisches Ausdehnungsverhalten des kristallisierten Glases C6 in Abhängigkeit von der Haltezeit (Korngröße < $40\text{ }\mu\text{m}$; $T_s = 890\text{ °C}$, $t_s = 2\text{ h}$, T_c $= 935\text{ °C}$ bzw. 1135 °C , $t_c = 1\text{ h}$, 80 h).....	85
Abbildung 66: Röntgendiffraktogramme des Glases C6 nach verschieden langer Haltezeit im Ofen.....	86
Abbildung 67: Vergleich der Kristallphasen des kristallisierten Glaslotes C6 nach den Laserfügen (schwarz) bzw. nach Temperung im Ofen (rot).....	87

Tabelle 1: Zusammensetzung der Glaslote.	22
Tabelle 2: Gemengezusammensetzung für 200 g Glas.	23
Tabelle 3: Gemengezusammensetzung für 200 g Glas.	24
Tabelle 4: Zusammensetzung der Glaslotpasten.	27
Tabelle 5: Prozessparameter.	34
Tabelle 6: thermische Eigenschaften der Gläser A1 - A3.	38
Tabelle 7: thermische Ausdehnungskoeffizienten der Gläser und der kristallisierten Gläser A2 und A3.	39
Tabelle 8: Zusammenfassung der thermischen Eigenschaften der Gläser B1 und B2.	41
Tabelle 9: Glasübergangstemperatur (T_g), Onset des Kristallisationspeaks ($T_{C,O}$), sowie Maximum des Kristallisationspeaks (T_C) des Glases B1 für die Korngrößenfraktionen 0-40 μm und 63-100 μm	46
Tabelle 10: Bestimmung des Avramikoeffizienten von Glas B1 für die Korngrößenfraktion 0-40 μm	49
Tabelle 11: Glasübergangstemperatur (T_g), Onset des Kristallisationspeaks ($T_{C,O}$), sowie Maximum des Kristallisationspeaks (T_C) für verschiedene Korngrößenfraktionen ($\beta = 10 \text{ K/min}$).	50
Tabelle 12: thermische Ausdehnung verschiedener gesinterter und kristallisierter Korngrößenfraktionen des Glases B.	52
Tabelle 13: CTE des kristallisierten Glases B1 in Abhängigkeit von der Temperzeit (Korngröße < 40 μm ; $T_s = 890 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_s = 2 \text{ h}$, $T_c = 990 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_c = 1, 3, 80 \text{ h}$).	55
Tabelle 14: Übersicht der Kristallphasen aus den EBDS-Punktmessungen.	64
Tabelle 15: Zusammenfassung der thermischen Eigenschaften der Gläser C1, C5 und C6.	65
Tabelle 16: Thermische Ausdehnungskoeffizienten der Gläser C1, C5 und C6 im Vergleich mit Korund.	67
Tabelle 17: Thermische Ausdehnungskoeffizienten der kristallisierten Gläser C1, C5 und C6 im Vergleich mit Korund.	68
Tabelle 18: Glasübergangstemperatur T_g , Kristallisationstemperatur T_C bei verschiedenen Heizraten und Aktivierungsenergie zur Kristallisation nach Kissinger E_a für das Glassystem C.	70
Tabelle 19: Thermisches Ausdehnungsverhalten des kristallisierten Glases C6 in Abhängigkeit von der Haltezeit (Korngröße < 40 μm ; $T_s = 890 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_s = 2 \text{ h}$, $T_c = 935 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $1135 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_c = 1 \text{ h}$, 80 h).	84
Tabelle 20: Thermische Ausdehnungskoeffizienten und Gitterparameter der im Glassystem B kristallisierten Phasen.	97
Tabelle 21: Thermische Ausdehnungskoeffizienten und Gitterparameter der im Glassystem C kristallisierten Phasen.	99

ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS

A	Fläche	l_0	Anfangslänge
A_0	Fläche bei T_0	Δl	Längenänderung
a, b, c	Gitterparameter	M	molare Masse
α	differentieller linearer CTE bei der Temperatur	n	Avrami-Koeffizient
$\alpha_{\Delta T}$	technischer CTE	r^*	kritischer Keimradius
β	Aufheizgeschwindigkeit	r_0	Abstand zweier Ionen mit minimaler potentieller Energie
CI	Vertrauensindex	r_A, r_K	Radius Anionen und Kationen
CTE	thermischer Ausdehnungskoeffizient	T	Temperatur
DSC	Differential Scanning Calorimetry	T_0	Anfangstemperatur
DTA	Differenzthermoanalyse	T_C	Kristallisationstemperatur
E_a	Aktivierungsenergie zur Kristallisation	$T_{C,0}$	Beginn der Kristallisation
EBSD	Electron Backscatter Diffraction	T_d	dilatometrischer Erweichungspunkt
EDXS	energiedispersive Röntgenspektroskopie	T_{DB}	Entbindern
exo.	exotherm	T_{FS}	Beginn der Sinterschwindung
ε	Emissionsgrad	T_g	Glasübergangstemperatur
ε_0	elektrische Feldstärke	T_{MS}	Ende der Sinterschwindung
F	Feldstärke	T_M	Schmelztemperatur
G	Schubmodul	ΔT	Arbeitsbereich
G_v	freie Energie pro Volumeneinheit	U	Kristallwachstumsgeschwindigkeit
H	Höhe	v	Geschwindigkeit
H_0	Anfangshöhe	Z	Ordnungszahl
h	Lasereinwirkzone	z_A, z_K	Wertigkeit der Kationen und Anionen
HSM	Erhitzungsmikroskopie	η	Viskosität
HT	Hochtemperatur	λ	Wellenlänge
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database	π	Kreiszahl
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards	σ	Oberflächenspannung
K	Kompressionsmodul		
k	Boltzmann-Konstante		
l	Länge		

DANKSAGUNG

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Christian Rüssel für die interessante Themenstellung sowie die fachliche Betreuung während der vergangenen Jahre. Weiterhin möchte ich bei Frau Prof. Stachel für die Anfertigung des Zweitgutachtens bedanken.

Ich danke meinen Kollegen vom Otto-Schott-Institut für Materialforschung, besonders Dr. Tilman Zschekel für Durchführung des EBSD-Messung, Dr. Christian Thieme und Dr. Michael Kracker für die Unterstützung bei allen Fragen zu den verschiedensten Themen, Frau Gabrielle Möller für die Probenpräparation für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen und Steffi Ebbinghaus für Dilatometrie und XRD-Messungen.

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Günter-Köhler-Institut für Fügetechnik und Werkstoffprüfung GmbH in Jena, besonders bei Susanne Kasch und Thomas Schmidt für die zahlreichen Laserfügeversuche und Diskussionen, sowie für die Unterstützung.

Ich möchte meinen Eltern für die ständige Unterstützung und Interesse während der gesamten Zeit danken. Zuletzt möchte ich meinen Freund für die Geduld, den Rückhalt und die Unterstützung danken.

SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteln und Quellen angefertigt habe.

Ort, Datum

Unterschrift des Verfassers

LEBENS LAUF

Name	Franziska Döhler
Geburtstag / -ort	05.12.1987 in Magdeburg
Wohnort	Zeitzer Str. 6, 07743 Jena

Schulbildung

1994 - 1998	Grundschule Erich-Weinert in Wolfen
1998 - 2000	Sekundarschule Erich-Weinert in Wolfen
2000 - 2007	Gymnasium Wolfen-Stadt in Wolfen

Studium

10/2007 - 09/2008	Friedrich-Schiller-Universität in Jena
10/2008 - 09/2011	Friedrich-Schiller-Universität in Jena Studium: Material- und Werkstoffwissenschaft Abschluss: Bachelor of Science (Note: 2,2) Bachelorarbeit: „Getemperte Silberschichten auf Glas“
10/2011 - 03/2014	Friedrich-Schiller-Universität in Jena Studium: Material- und Werkstoffwissenschaft Abschluss: Master of Science (Note: 1,8) Masterarbeit: „Struktur-Eigenschaftsbeziehungen einfacher Phosphatgläser“

Promotionsstudium

seit 08.2014	Friedrich-Schiller-Universität Jena Otto-Schott-Institut für Materialforschung Promotion zum Thema: „Schnellkristallisierende Glaslote für Laserfügeanwendungen“
--------------	---